THÈSE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

présentée devant la Faculté des Sciences de l'Université de Dijon

par

M. EDJLALI MAHMOUD

pour obtenir

le grade de Docteur-Ingénieur

1er sujet : INFLUENCE DE LA TECHNOLOGIE DES JUS DE POMMES SUR LEURS AROMES ET LEUR TENEUR EN ACIDE ASCORBIQUE.

2e sujet : Principes généraux des méthodes de fermentation dirigée : Application à la synthèse des Ribotides.

1966

Président du Jury : Monsieur BARON, Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon et à l'I.B.A.N.A.

Examinateurs : Monsieur KEILLING, Directeur de l'I.B.A.N.A., Professeur à l'Institut Agronomique de Paris.

Monsieur REY, Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon et à l'I.B.A.N.A.

THÈSE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

présentée devant la Faculté des Sciences de l'Université de Dijon

par

M. EDJLALI MAHMOUD

pour obtenir

le grade de Docteur-Ingénieur

1er sujet : INFLUENCE DE LA TECHNOLOGIE DES JUS DE POMMES SUR LEURS AROMES ET LEUR TENEUR EN ACIDE ASCORBIQUE.

2e sujet : Principes généraux des méthodes de fermentation dirigée : Application à la synthèse des Ribotides.

Président du Jury : Monsieur BARON, Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon et à l'I.B.A.N.A.

Examinateurs : Monsieur KEILLING, Directeur de l'I.B.A.N.A., Professeur à l'Institut Agronomique de Paris.

Monsieur REY, Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon et à l'I.B.A.N.A.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548204_0002

Au moment où nous terminons ce travail, qu'il nous soit permis de remercier Monsieur BARON, Professeur à la Faculté des Sciences de DIJON et à l'I.B.A.N.A., qui a bien voulu nous accepter dans son laboratoire et s'intéresser de près à nos recherches. Ses conseils et sa constante bienveillance ont été le meilleur des encouragements. Nous sommes heureux de pouvoir lui témoigner toute notre gratitude.

Monsieur KEILLING, Directeur de l'I.B.A.N.A., Professeur à l'Institut Agronomique de PARIS, a été notre premier guide pour nos études en France et nous a accepté dans son laboratoire pour un stage ; nous le prions d'accepter notre profonde reconnaissance.

Monsieur REY, Professeur à la Faculté des Sciences de DIJON et à l'I.B.A.N.A., a bien voulu être notre examinateur et nous proposer le deuxième sujet de notre thèse, nous l'en remercions très sincèrement.

Nous remercions vivement Monsieur BARRET, Directeur du laboratoire de Technologie végétale de l'Institut de Recherche Agronomique de VERSAILLES.

Notre gratitude revient également à Monsieur JACQUIN, Directeur du laboratoire de Recherches de Pomologie et Cidrerie de RENNES.

Nous tenons à remercier tous les membres des laboratoires de biophysique de DIJON, de technologie agricole de l'I.N.A. et de technologie végétale de l'I.N.R.A., et plus spécialement les camarades du laboratoire de Chimie biologique qui ont accepté de m'aider.

Nous devons également remercier les Maisons PAMPRYL, EVA, NOEL SANGUIN qui ont envoyé des échantillons.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

CONTRIBUTION A L'ETUDE ANALYTIQUE DES JUS DE POMMES

INTRODUCTION -

Les statistiques concernant les industries françaises de jus de fruit montrent que :

- souvent, ces industries résultent d'une reconversion d'industries de boissons alcooliques. Cette reconversion a été aidée par des primes d'ouverture d'usines de jus de fruit, et des primes de fermeture des industries de boissons alcooliques.

- une augmentation rapide de la consommation annuelle des jus de fruit.

En Amérique, en Suisse, en Allemagne, la même évolution est perceptible, mais la France, du fait de ses relations avec les Pays de la Communauté, se trouve, dans le domaine des fruits et des agrumes, dans une situation particulière.

La pomme, récoltée en abondance sur le territoire métropolitain, constitue un fruit de dessert, dont la valeur nutritionnelle est connue depuis longtemps. Elle contient 80 à 85 % de son poids d'eau, et l'on sait que la plupart des principes nutritionnels (sels minéraux, sucres, acides organiques, vitamines) se retrouvent intégralement dans les " jus frais ".

En 1965, les industries de " jus frais " sont donc nombreuses. Toutefois, elles ont, toutes, à résoudre des problèmes difficiles qui tiennent, notamment, à l'instabilité des jus naturels de fruit. Les jus fermentés, au contraire, par la quantité d'alcool qu'ils contiennent, sont d'une conservation assez aisée (cidres en fût ou cidres bouchés).

Pour pouvoir comparer les techniques industrielles de traitement, de conservation et de distribution des jus naturels de pommes, nous avons pensé qu'il était tout d'abord nécessaire de mettre au point une étude analytique des jus de pomme. C'est cette étude, réalisée à la Faculté des Sciences de DIJON de 1963 à 1965, que nous présentons ici.

Nous espérons, de retour en Iran, pouvoir nous appuyer sur elle, pour aborder, dans notre pays, les problèmes de la technologie des jus de fruit non fermentés - et notamment celle des jus de pomme, puisque ce fruit est très abondans en Iran.

- S O M M A I R E -

CHAPITRE I

Les pommes à jus et les jus de pomme

I - Les pommes à jus :

A - Rappel botanique,

B - Choix des variétés de pommes à jus,

C - Production moyenne mondiale de pommes,

II - Les jus de pomme :

A - Définition et caractères analytiques,

1 - Caractères physico-chimiques,

2 - Caractères organoleptiques,

B - Statistiques de production et de consommation.

C - Conclusion.

- CHAPITRE I -

LES POMMES A JUS _ LES JUS DE POMME

I - LES POMMES A JUS -

A) Rappel botanique :

La pomme est le fruit du " Malus Communus " D.C. Pyrus et Pirus Malus D.C. Famille Rosacées. En vérité, il ne s'agit pas d'un fruit véritable au sens botanique du terme, mais d'une drupe composée. En dehors des pommiers d'ornement, les pommiers à fruits qui, seuls, nous intéressent ici, résulteraient, pour certains auteurs, de deux espèces botaniques. " Malus Acerba " serait à l'origine de toutes les autres variétés de Malus Communus. D'autres auteurs émettent, au contraire, l'hypothèse que Malus Communus actuel résulterait d'une hybridation ancienne entre les 2 espèces " Malus Acerba " et " Malus Desyphylola ". Citons, en outre, l'existence de " Malus Baccata ", d'origine sibérienne, utilisé dans certains pays comme porte-greffe, pour améliorer la résistance au froid. (2)

La fleur :

La fleur du pommier verticillée pentamère, bisexuée, répond au schéma d'organisation générale des fleurs des Rosacées. Les carpelles sont insérés à un niveau inférieur à celui des autres verticillées, de telle sorte que l'ovaire est inséré ; il est, de plus, adhérent et cette double particularité, qui constitue le phénomène d'épigynie, est, parmi les Rosacées, un caractère propre aux pirées.

Le fruit :

L'accroissement considérable en dimension et en poids du gynécée et du réceptacle floral de la pomme mûre, dépend :

- d'une part, de la multiplication extrêmement active des cellules ;
- d'autre part, de leur imbibition aqueuse progressive.

La croissance passe par plusieurs phases : lente au départ tant qu'elle est liée à la seule multiplication cellulaire, elle s'accélère ensuite dès que les cellules commencent à se gorger d'eau (4, 5, 25).

.../...

Anatomie de la pomme mûre :

On connaît la forme approximativement sphéroïdale et globuleuse de la pomme, profondément amboliquée à l'insertion de pédoncules dotés d'un " oeil ", formés des reliquats du calice floral. (7)

Chez certaines variétés, ces restes des sépales, des étamines et du pistil, ferment complètement la cavité de l'oeil alors que chez d'autres, cette oblitération fait défaut, ce qui permet une communication plus ou moins facile de l'air extérieur vers les cavités carpellaires. (10)

La dimension et le poids des pommes sont variables, suivant les variétés : 6 - 15 cm. de diamètre ; 100 - 500 g.

Sur une coupe équatoriale, la pomme présente, de l'extérieur vers l'intérieur :

- Un épiderme appelé " peau ou pellicule " qui comprend une cuticule d'épaisseur variable, environ 23 mm., renfermant les pigments anthocyaniques responsables de la couleur verte, puis jaune. De nature lipoïdique complexe, la cuticule isole l'intimité du fruit de l'atmosphère extérieure. Toutefois, cette imperméabilité relative est compensée par la présence de pores (stomates et lenticelles) et chez certaines variétés, par des solutions de continuité microscopiques en nombre variable.

- Une assise cellulaire épidermique à grandes cellules aplaties : 70 mm.

- Un hypoderme riche en grains de pigments caroténoïdes, qui confère au fruit sa coloration jaune et rouge à mâturation. L'hypoderme fait insensiblement transition avec les formations parenchymateuses sous-jacentes.

- Un parenchyme : c'est la chair commestible qui se présente comme l'agglomération de grandes cellules à membranes pectiniques et cellulosiques à protoplasme mince, pourvues d'une ou plusieurs grandes vacuoles centrales et de plusieurs petites vacuoles disséminées sur la périphérie.

Ces cellules laissent entre elles de nombreux méats, les activités aériennes intercellulaires occupant jusqu'à 25 % du volume total du fruit. (18)

Ce parenchyme se présente donc comme un tissu très aéré ; il est, de

.../...

plus, parcouru par de nombreux vaisseaux qui s'organisent en un faisceau cortical bien visible à l'union des 2/3 externes et du 1/3 interne du parenchyme.

- Le coeur, non comestible, est constitué d'un tissu cartilagineux, de consistance ferme ou sclérocarpe, formé de petites fibres à parois épaisses, croisées et parfois cristallifères. (19, 20, 21)

B) Choix des variétés de pommes à jus :

En général, pour distinguer une " pomme de table " d'une pomme à cidre ou d'une pomme à jus, on appréciera tout d'abord ses caractères organoleptiques : goût, odeur, saveur (et notamment saveur acide).

Pour les pommes à jus, on choisit, en général, une variété à acidité élevée (par exemple : type Sérianne, avec 0,5 % d'acide organique). Une teneur élevée en sucre est également déterminante (variétés douces, demi-douces). Le pH optimum du fruit sera compris entre 3,3 et 3,9. Dans ces variétés, les gros fruits pourront être vendus au marché, alors que les petits serviront à faire des jus.

La description (aspect, qualités courantes, analyses) des principales espèces connues en France de pommes à jus, est mentionnée à la fin de notre thèse (en annexe). Nous avons présenté là 20 variétés.

C) Production moyenne mondiale de pommes (par 1.000 tonnes) (27) :

.../...

Continent et pays	1959/1960	1960/1961	1961/1962	1962/1963
EUROPE -				
Autriche (a)	170	547	373	359
(b)	31	155	83	72
Belgique	150	165	130	116
Bulgarie	269	261	273	351
Tchécoslovaquie	113	392	117	131
Danemark	193	255	174	163
Finlande	16	45	35	35
France (a)	430	684	704	857
(b)	1.307	5.009	1.438	4.193
Allemagne Orientale ..	122	621	83	341
Rép. Féd. d'Allemagne	851	2.489	757	1.694
Berlin-Ouest	12	32	11	24
Grèce	119	90	127	140
Hongrie	185	290	350	315
Irlande	30	25	9	31
Italie	1.799	1.834	2.167	2.209
Luxembourg	4	12	...	...
Pays-Bas	321	384	241	225
Norvège	65	92	48	64
Pologne	180	627	285	160
Portugal	74	54	70	...
Roumanie	201	111	146	132
Espagne (a)	223	228	319	256
(b)	56	34	66	18
Suède	188	291	158	274
Suisse (a)	171	219	169	255
(b)	129	246	101	225
Royaume-Uni (a)	549	621	342	507
(b)	57	77	32	90
Yougoslavie	236	158	343	177
Total	8.250	16.050	9.160	13.490
Non compris (b) ..	6.670	10.530	7.440	8.890

(a) Pommes à couteau et à cuire

(b) Pommes à cidre

.../...

Continent et pays	1959/1960	1960/1961	1961/1962	1962/1963
AMERIQUE DU NORD ET CENTRALE -				
Canada	317	304	349	409
Mexique	62	68	70	72
Etats-Unis	2.762	2.363	2.756	2.734
Total	3.140	2.740	3.180	3.220
AMERIQUE DU SUD -				
Argentine	431	415	397	474
Brésil	10	10	11	...
Chili	53	54	54	54
Uruguay	...	23	10	12
Total	520	500	470	551
ASIE -				
Iran			23	
Chypre	...	1	2	...
Israël	9	23	30	42
Japon	837	876	955	1.000
Jordanie	2	1	3	4
Corée, Rép. de	104	104	77	118
Liban	65	53	85	80
Syrie	8	9	10	22
Turquie	268	208	283	322
Total	1.290	1.280	1.440	1.590
Chine Continentale ..	305	305	...	...
AFRIQUE -				
Algérie	10	15	15	...
Madagascar	14	14	9	9
Maroc	3	3	4	4
Afrique du Sud ...	107	86	104	108
Tunisie	6	8	7	7
République Arabe Unie	3	4	4	5
Total	140	130	140	150

.../...

II - LES JUS DE POMME -

A) Définition et caractères analytiques :

Selon la définition légale, en France, le jus de pomme est le jus naturel n'ayant subi aucun commencement de fermentation, et qu'on obtient de la pression des fruits frais, sains et mûrs.

Ce jus, qui fait l'objet de notre thèse, est donc bien le jus brut, trouble, véritable liquide cytoplasmique et vacuolique après extraction par pression ou coction ou tout autre procédé. Il est donc bien distinct du cidre doux (moins de 5° d'alcool) et du cidre (plus de 5° d'alcool).

Caractères analytiques :

Le jus de pomme peut se présenter sous forme de liquide limpide ou encore garder, en suspension finement divisée, une partie de la pulpe du fruit. Il est classé en 2 catégories : (14, 16)

a) en extra,
b) en courant

1) Caractères physiques et chimiques :

	a) jus extra	b) jus courant
Densité 20°	1,048	1,044
Acidité en acide malique	3-7,5 g/lit. 45-112 m E	2-10 g/lit. 30-150 m E
Teneur en impuretés minérales insolubles dans l'eau	$\leqslant$ 10 mg/lit.	$\leqslant$ 20 mg/lit.
pH	$\leqslant$ 4	$\leqslant$ 3,3
Teneur en alcool	$\leqslant$ 4 g/lit.	4 g/lit.
Teneur en arsénique	$\leqslant$ 0,4 mg/lit.	$\leqslant$ 0,4 mg/lit.
Teneur en SO^2	$\leqslant$ 50 mg/lit.	$\leqslant$ 100 mg/lit.
Présence antiseptique	Néant	Néant

2) Caractères organoleptiques : (17)

Présentation	Couleur franche et claire du jus de pomme	Couleur franche et assez claire du jus de pomme
Aspect	Exempt de défauts	Exempt de défauts

.../...

	a) jus extra	b) jus courant
Jus au repos	Stable et sans dépot	Peut présenter dépôt minimum
Saveur	Fraîche et délicate, exempt de goût de cuit, exempt d'odeur et saveur étrangères.	Peut manquer un peu d'arôme, exempt d'odeur et saveur étrangères.

B) Statistiques de production et de consommation :

Le jus de pomme, très désaltérant, est consommé davantage en été qu'en hiver (6 fois plus). Il occupe en France la deuxième place parmi les jus de fruit (après le jus de raisin) (330.214 hl. en 1962) (5). Par contre, le concentré de jus de pomme occupe la première place parmi les concentrés.

Les Français sont de petits consommateurs de jus de fruit (0,65 lit. par an) par rapport aux Allemands (3 lit.), aux Russes (10 lit.), aux Américains (14 lit.) L'exportation des jus de pomme en France tient une place élevée parmi les autres jus de fruit.

Les statistiques d'exportation de jus de fruit et de concentrés de jus de fruit en France en 1962, vont nous permettre de situer la place exacte du jus de pomme parmi les autres jus de fruit. (1)

Volume des jus de fruit exportés (en hectolitres) - Total Année 1962		Volume des concentrés de jus de fruit exportés (en tonnes) - Total Année 1962	
Jus et nectars d'ABRICOT	1.184 hl.	Concentré de jus d'ABRICOT	- -
Jus d'ANANAS	443 hl.	Concentré de jus de CASSIS	- -
Jus de CASSIS	3.357 hl.	Concentré de jus de CERISE	- -
Jus de CITRON	31 hl.	Concentré de jus de FRAISE	- -
Jus de FRAISE	-	Concentré de jus de FRAMBOISE	- -
Jus de FRAMBOISE	-	Concentré de jus de POMME	5.674 T.
Jus de MURE	-	Concentré de jus de POIRE	13 T.
Jus de MYRTILLE	-	Concentré de jus de RAISIN	311 T.
Jus d'ORANGE	557 hl.		
Jus de PECHE	-		

.../...

Jus de POIRE	-		
Jus de PAMPLEMOUSSE	748 hl.		
Jus de POMME (conditionné)	12.441 hl.		
Jus de PRUNE	-		
Jus de RAISIN vrac	282.135 hl.		
Jus de RAISIN conditionné	24.290 hl.		
Jus de TOMATE	6.114 hl.		
Jus COCKTAILS	7 hl.		
Jus DIVERS	104 hl.		
Total jus	331.411 hl.	Total concentrés de jus de fruit	5.999 T.

(1) Origine : Commission Nationale de Délivrance des Certificats de Contrôle.

En conclusion, nous avons rappelé brièvement, dans ce Premier Chapître, les données concernant les principales pommes à jus et les jus de pomme.

Nous allons maintenant aborder l'étude de l'acide ascorbique dans les jus de pomme et celle de l'arôme des jus de pomme. La technologie moderne doit, en effet, respecter la valeur nutritionnelle d'un aliment, de même que sa présentation. Ne pouvant pas étudier l'ensemble des facteurs possibles, nous nous sommes proposé d'étudier, comme grandeur nutritionnelle, l'acide ascorbique (Chap. II) et comme grandeur relative à la présentation, l'arôme de ce jus (Chap. III).

- BIBLIOGRAPHIE -

1 - Union Nationale de production de jus de fruit.

2 - Guy DEYSSON - Organisation et classification des plantes vasculaires - Tome II - 315 - 325.

3 - ABBAYES - Précis de Science biologique, Botanique - Tome I - 350 - 351 - 358 - 679

4 - CRETE - Précis de Botanique - 245 - 249 -

5 - CRETE - Précis de Botanique - 251 - 253 - Tome I -

6 - Anonym Physicochemical Research on Flower and Chim. - 30, 17 A - 21 A - 1958 -

7 - Société Pomologique de France (Les vergers français, fruits locaux et régionaux).

8 - Etude technologique des variétés de pommes à cidre et à jus - J. TAVERNIER et P. JACQUIN - I - II - III -

9 - Comité des fruits à cidre et des productions cidricoles.

10 - Plantes cultivées - PAYET - PARIS - P. 22 - 90.

11 - Pro American Society for her Science - Juin 1963 -

12 - MARTIN - Bulletin Société Froid - PARIS - 1963 -

13 - SCHUPAN - Congrès Pomologique de NAMUR - 1956 -

14 - ROMAND - Extrait de l'alimentation et santé.

15 - Thèse, contribution à l'étude des jus de pomme et son utilisation diététique.

16 - EMIDIO - Choix des variétés pour la consommation - Hygiène - 31, série 1960.

17 - BOGDANSKI - Contribution à l'étude du système oxydo-réduction des jus de pomme - 1950 - Thèse.

18 - WRICH R. et THALER O. C. R. Academy Science - 1955 - 240 -

19 - WARCOLLIER G. - Bulletin Association Pomologique - 1911 - 84 -

20 - TAVERNIER J. et JACQUIN P. - I.N.R.A. - Amélioration des Plantes - 1952 - 2, 231.

21 - TAVERNIER et JACQUIN - O. C. R. Academy Science - 1948 - 226 -

22 - TAVERNIER, TOUCHEFFER et JACQUIN - Etude de quelques variétés de pommes - 1955 -

23 - UNERKNELL F.P., PETERMAN F.I., GRASS E.C. and KRAUSE A.C. J. Am. Physiology - 1929 - 90 - 72 -

24 - WARCZILIER G. - Cidrerie - 1928 -

25 - Bulletin de l'Office du Commerce Extérieur - 1964 - 95 -

26 - FLÜSSIGES - Obst. Mai 1961 - P. 34 -

27 - Dictionnaire Horticulture - IV - 275 - 276 -

28 - Alfred REHDER - Cultivated Terre and Shrubs - 389 - 392.

- S O M M A I R E -

CHAPITRE II

Acide ascorbique dans les jus de pomme

I - Principales propriétés de l'acide ascorbique :

a) Formule,
b) Diagnose,
c) Besoin vitaminique.

II - Vitamine C_2 ou P.

III - Répartition de l'acide ascorbique dans la pomme.

IV - Biogénèse de l'acide ascorbique.

V - Les diverses méthodes de dosage de l'acide ascorbique.

VI - Méthode utilisée :

A - Application au dosage,
B - Technique,
C - Mode d'emploi,
D - Pourcentage de l'acide ascorbique dans le jus de pomme.

VII - Influence de la pasteurisation.

VIII - Influence de la conservation.

IX - Conclusion .

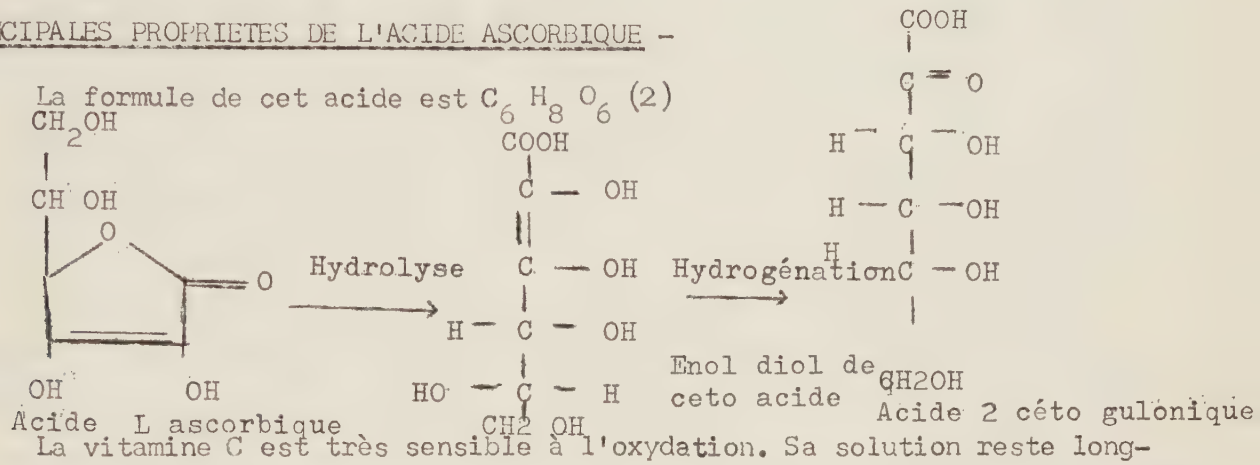
- CHAPITRE II -

L'ACIDE ASCORBIQUE DANS LES JUS DE POMME

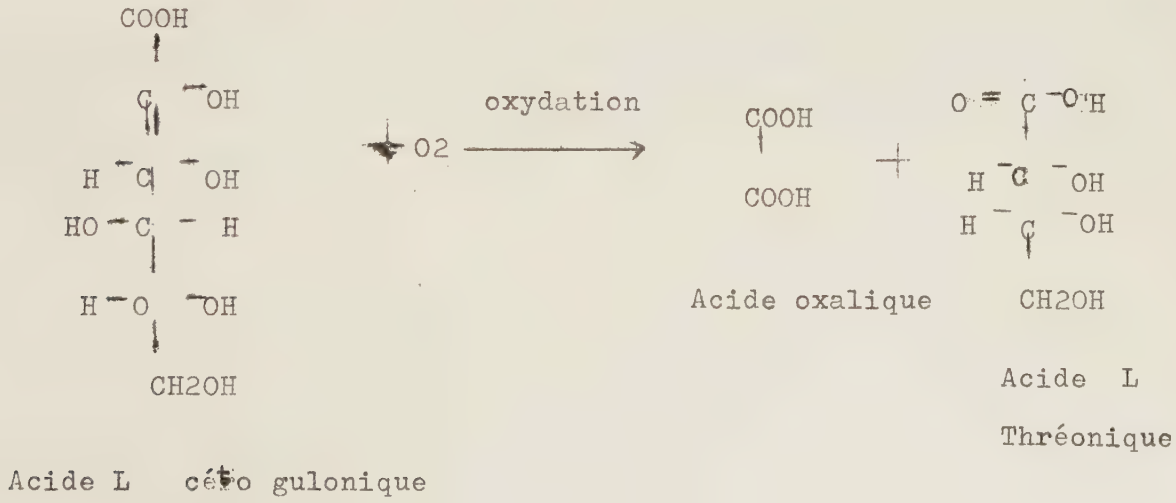
Depuis 1671, on sait que le scorbut est une maladie due à une carence de végétaux frais dans l'alimentation. Depuis, de nombreux travaux ont conduit à l'identification de la vitamine C, $C_6 H_8 O_6$ (SZENT GYORGYI 1929). Avant de montrer quel peut être l'apport des jus de pomme en cette vitamine, nous allons tout d'abord rappeler ses principales propriétés.

I - PRINCIPALES PROPRIETES DE L'ACIDE ASCORBIQUE -

La formule de cet acide est $C_6 H_8 O_6$ (2)

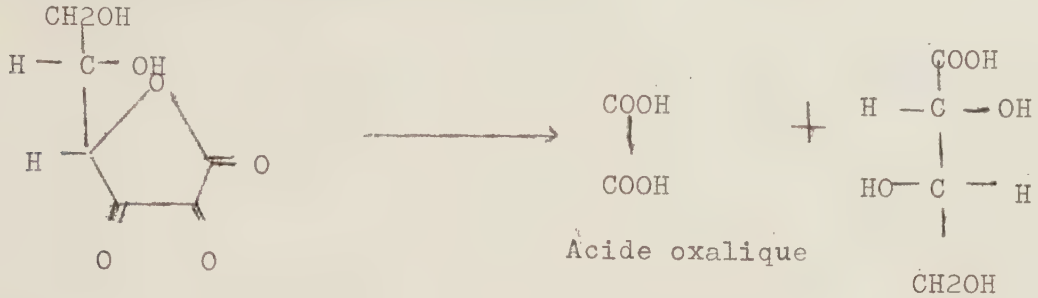


La vitamine C est très sensible à l'oxydation. Sa solution reste longtemps normalement inchangée en présence d'une atmosphère de gaz carbonique (procédé BOHI). A l'air libre, une telle solution s'oxyde rapidement ; après 24 heures, il ne reste que 64 % de la quantité initiale et à la fin du 2ème jour, il n'en reste que 40 % (3). L'élévation de la température augmente la vitesse de l'oxydation. En milieu acide, cette oxydation augmente ; par contre, en milieu alcalin, elle diminue. Le glutathion, les ions cyanures inhibent cette oxydation (4). Une oxydation vive conduit aux acides oxaliques et L thréonique, à une rupture au niveau de la double liaison.

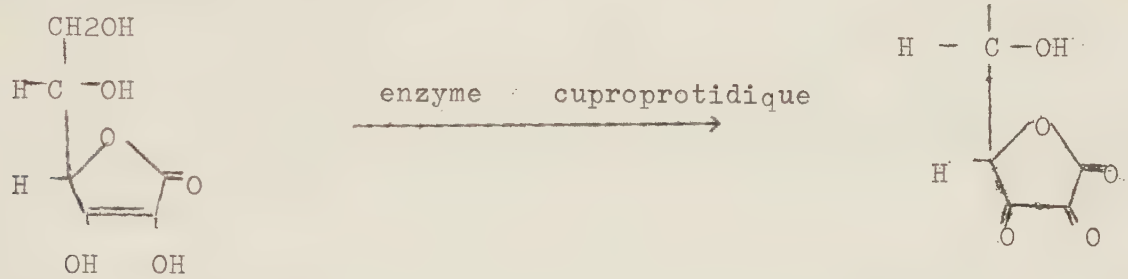


.../...

L'acide déhydroascorbique est fragile car il dérive d'un acide dicétonique ; par oxydation en milieu alcalin, il y a rupture entre les carbones 2 et 3.



L'oxydase de l'acide ascorbique est une enzyme cuproprotidique qui déshydrogène l'acide ascorbique en acide déhydroascorbique. La formule est comme ci-dessus :



L'acide ascorbique réduit les ions Cu^{++} en ions Cu^{+}. C'est pourquoi, la conservation de la vitamine C des produits alimentaires est impossible dans les récipients de Cu. L'oxydation se fait rapidement en acide déhydroascorbique, lui-même très oxydable.

b - Diagnose de l'acide ascorbique :

Le spectre de l'acide ascorbique présente un maximum d'absorption à 260 mμ en milieu neutre, ou 245 mμ en milieu acide (pH 2 à 3). Ce maximum est dû à la présence d'un groupe énol-diol dans la molécule. Grâce à ce maximum d'absorption, on peut mettre en évidence les spots d'acide ascorbique (10 à 60 par enregistrement photographique). Les spots d'acide déhydroascorbique peuvent être mis en évidence d'une manière similaire après réduction en acide ascorbique. Pour obtenir ces résultats, il faut les maintenir dans une cuve étanche contenant H_2S pendant 3 minutes.

c - Besoin Vitaminique :

Le besoin de vitamines C dans l'organisme humain est de 75 mg. par jour.

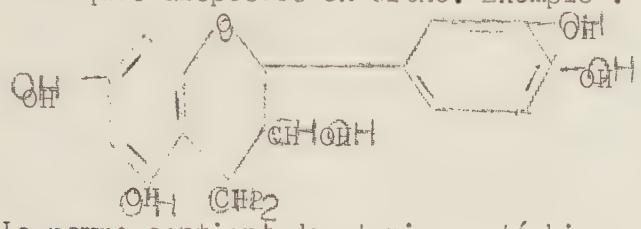
L'acide ascorbique a une action très favorable sur le tonus. Il favorise l'effort musculaire par ses propriétés réductrices marquées. Il participe aux réactions tissulaires d'oxydo-réduction.

Le besoin de l'organisme humain en cet acide a posé aux biochimistes et aux technologues de l'alimentation, un autre problème : quelles sont les teneurs en vitamines des diverses variétés d'un même fruit et quelles sont les meilleures méthodes de conservation de cet aliment en évitant la perte de cette vitamine ? .

Le Centre de Recherche de Technologie de RENNES a cherché les variétés de pommes les plus riches en vitamine C, et notamment celles susceptibles d'apporter chaque jour à l'organisme ce dont il a besoin en acide ascorbique. Les ouvrages anciens mentionnent que la pomme est pauvre en vitamine C (5 à 10 mg. pour 100 g.).

II - VITAMINES C2 ou P -

De nombreuses substances flavonoïdes possèdent l'activité vitaminique C_2 ou P : action sur l'oxydation enzymatique de l'acide ascorbique. Ces vitamines existent surtout dans les écorces d'agrumes et dans les oranges amères. En général, les corps qui ont une activité vitaminique P, possèdent une ou deux paires d'hydroxyles phénoliques disposées en ortho. Exemple :



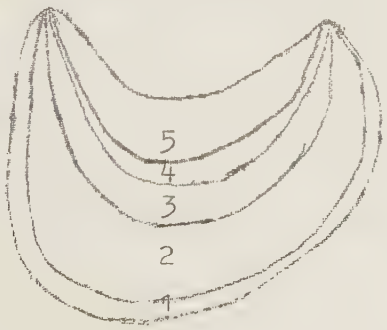
La pomme contient des tanins catéchiques et la quercétine (DESHUSSES et BALAVOSNE (5) et possède une certaine activité vitaminique P. Des dosages effectués par LAVOLLARY (6) donnent 60 à 100 unités internationales/100 g.

III - REPARTITION DE L'ACIDE ASCORBIQUE DANS LA POMME -

Les fruits à pépins (pommes et poires) contiennent peu de vitamine C. Leur teneur en acide ascorbique est toujours faible, malgré la grande diversité de ces variétés. Ils contiennent la vitamine C sous forme d'acides ascorbique et déhydroascorbique : la partie la plus riche en cette vitamine est la peau. La partie jaune de l'épiderme de la peau contient entre 169,4 mg. et 36 mg. par 100 g., tandis que la pulpe n'en contient que 25,5 à 8,5 mg. par 100 g. (8).

L'action des rayons solaires sur les fruits est indispensable. Cet effet a été mis en évidence sur des fruits privés de lumière par le feuillage des arbres. La teneur en vitamines varie avec la coloration plus ou moins grande de la peau (48,5 mg. par 100 g. pour la partie bien colorée et 21,9 mg. par 100 g. pour la partie la moins colorée ou verdâtre).

La répartition de l'acide ascorbique dans la chair des fruits n'est pas uniforme. Cette répartition est la suivante : (13)



1) La peau, maximum de teneur : 36 à 169 mg. par 100 g.
2) La pulpe sous la peau : 18,7 mg. par 100 g.
3) La pulpe du milieu : 9,1 mg. par 100 g.
4) Autour de l'endocarde : 8,5 mg. par 100 g.
5) La pulpe centrale : 4 et 8 mg. par 100 g.

Les pommes à cidre sont plus riches en vitamine C que les pommes à couteau. Cette différence varie entre 4 et 5 mg. pour 100 g. jusqu'à 49,1 mg. pour 100 g.

L'influence du climat, de la durée de culture, du sol, de la température, est importante sur la teneur en vitamine C. (14)

Différents auteurs de différents pays ont trouvé une variation très importante d'acide ascorbique, comme le prouve le tableau suivant : (18)

Auteurs	Nations	Teneur moyenne en vitamine C
SMOCK et NEUBERT	U.S.A.	10,3 à 13,2
MOCKEL, WOLF et DEGEN	Allemagne	13,4
POLLARD, KISSER BAYAN	Grande-Bretagne	8,5 à 22,5
TAVERNIER et JACQUIN	France	10,5 à 22,5

Les variétés très riches en vitamine C sont : WILLOW-TWIG (49,1 mg.), TITOWKA (45,6 mg.), CALVILLE BLANC (58,9 mg.). Les variétés les moins riches sont : MAC INTOSCH - FAMEUSE (- de 5 mg. pour 100 g.)

L'existence de variétés de pommes plus proches de l'agrume a créé une nouvelle recherche chez les botanistes et les technologues pour greffer les variétés les plus riches en vitamine C.

Plusieurs centaines de variétés sont cultivées dans les différents pays.

Trois catégories principales :

1) Les pommes à couteau : ce sont des pommes à consommer crues, qu'on a sélectionnées pour leur richesse en sucre, leur faible acidité, leur faible teneur aux tanins et en polyphénol, et leur faible astringence.

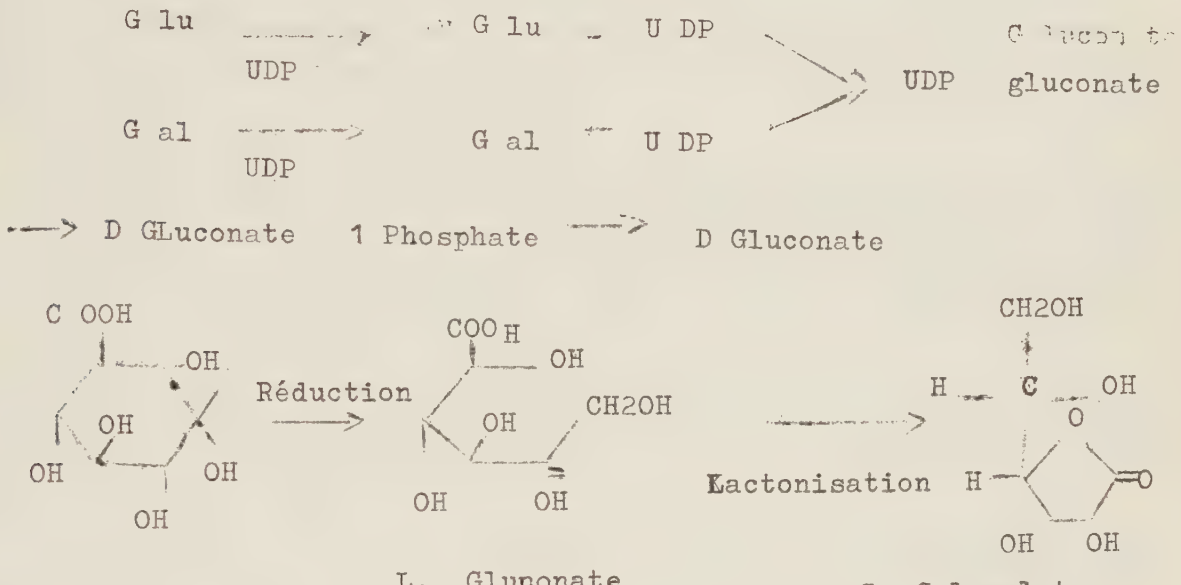
.../...

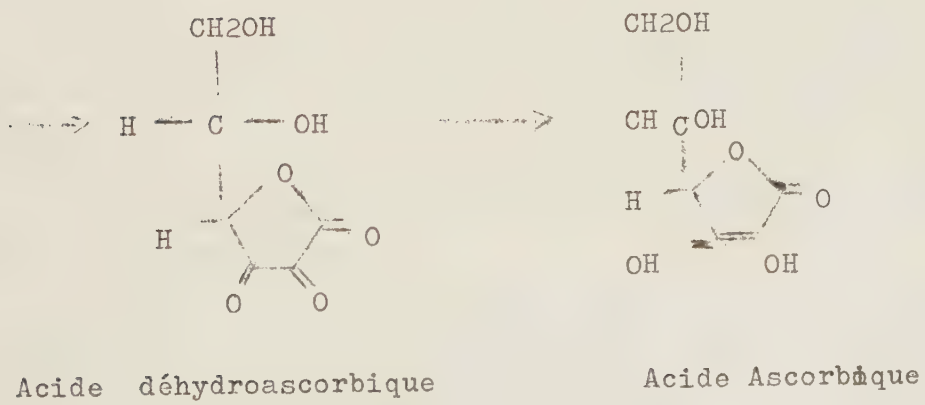
2) Les pommes à cidre : variétés plus sucrées, mais plus acides, moins riches en tanin, qui servent à faire des boissons fermentées.

3) Les pommes à jus : variétés peu sucrées, plus acides, moins riches en tanin, que l'on consomme comme boisson dans un but hygiénique et diététique.

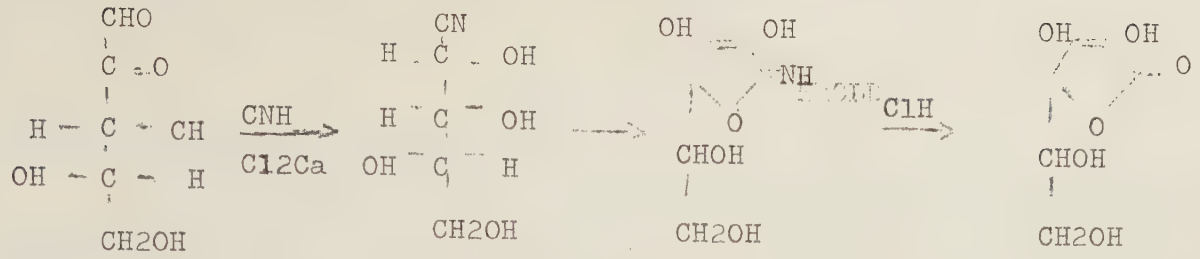
IV - BIOGENESE DE L'ACIDE ASCORBIQUE DANS LES FRUITS -

Dans la plupart des tissus végétaux, le schéma est le suivant : (8, 9, 10)





Rappelons une synthèse chimique simple :



L Xylose

La nature et la quantité d'engrais apportée à un sol ont une influence sur la teneur des fruits en cette vitamine. Une photosynthèse intense correspond toujours à de fortes teneurs. Ainsi, plus les feuilles d'un arbre sont nombreuses, plus la teneur en vitamine est élevée ; d'autre part, si l'intensité lumineuse est élevée, la teneur en vitamine sera, toutes choses égales d'ailleurs, plus grande. En revanche, cette teneur est indépendante des variétés diploïdes ou triploïdes des végétaux.

Les recherches faites par MM. JACQUIN et TAVERNIER, confirmées par l'hypothèse de MM. SEYHOLD et MENNER, ont montré que dans les fruits plasmochromes, chez lesquels, au cours de la maturation, les chloroplastes sont transformés en chromoplastes, la teneur en vitamine C augmente.

Ces recherches ont montré que la teneur en vitamine C, chez les fraises chymochromes et les cerises " Schwarzentartarischen ", croît avec la maturation ; par contre, celle de la pomme diminue.

Il est normal que les fruits non mûrs, contenant des chloroplastes, renferment la plus forte teneur en vitamine C qui, chez un fruit mûr, pour chaque espèce et chaque variété, suppose une grandeur spécifique.

L'influence de l'enzyme non spécifique polyphénoloxydase est considérable et l'activité enzymatique, chez les fruits à pépins, a lieu jusqu'à demi-maturité ; tandis que, chez les fruits à noyau, on la trouve en abondance. C'est pourquoi, la teneur en vitamine C augmente chez les fruits à noyau pendant la maturation.

Est-ce que la vitamine C, dans les fruits, se trouve sous forme d'acide ascorbique ou déhydroascorbique ? -

Il est très difficile de répondre, mais on sait qu'au cours de l'extraction du matériel par l'acide ClH, on trouve plus d'acide L-ascorbique que lorsque l'on travaille avec l'acide métaphosphorique. De ceci, on a pensé qu'avec ClH,

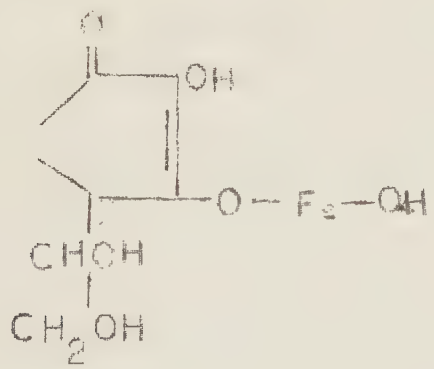
il y a un arrêt complet d'oxydation.

On a vérifié le rapport vitamine C totale/acide L-ascorbique pendant la maturation des fruits, et ce rapport s'est trouvé toujours plus grand qu'1.

Cette hypothèse peut se trouver avancée du fait que la vitamine C intervient dans le mécanisme oxydoréducteur des substances des fruits et qu'elle s'affaiblit à mesure que la maturation avance. On a trouvé que les fruits qui ont une maturation rapide contiennent, à la fin de la maturation, plus de vitamine C que les fruits à maturation lente.

L'existence de la vitamine C sous forme de combinaison avec les albuminoïdes a été démontrée par REEDMAN et METTENRY (21). L'extraction des végétaux avec ClH les a conduits à une teneur en vitamine plus élevée que l'extraction par l'acide métaphosphorique. De ce fait, ils ont supposé que l'acide ascorbique était en combinaison avec l'albuminoïde (ascorbinogène) et que ClH était un inhibiteur d'activité enzymatique (oxydases, polyphénoloxydases). En outre, ClH intervient dans l'hydrolyse de l'ascorbinogène, alors que l'acide métaphosphorique n'intervient pas.

DUMAIER et ZACHARIE (20) ont identifié une combinaison entre l'acide ascorbique et le fer, à laquelle ils ont attribué la formule suivante :



V - LES DIVERSES METHODES DE DOSAGE DE L'ACIDE ASCORBIQUE

Pour doser l'acide ascorbique, on peut utiliser plusieurs méthodes. Nous pouvons les résumer en 3 catégories :

1) Dosages par oxydation ;
2) Dosages colorimétriques (spectroscopiques) ;
3) Dosages chromatographiques.

On trouve l'acide ascorbique dans les cellules végétales sous les 3 formes: réduit, combiné et oxydé.

1 - DOSAGES PAR OXYDATION -

1) La méthode la plus employée est celle utilisant la réduction du dichlonophénol - indophénol. On utilise H_2S pour la réduction de la forme oxydée de la vitamine C en forme acide L - ascorbique. (21)

2) Dosage par le bleu de méthylène (22)

3) Dosage par l'iode (21)

Il s'agit, dans tous les cas, d'un dosage en retour de l'excès d'oxydant.

2 - LES DOSAGES COLORIMETRIQUES -

1) ROE et RUETHER (23) utilisent une méthode colorimétrique par combinaison avec la 2,4 dinitrophénylhydrazine. Ce procédé n'est pas satisfaisant parce que, d'une part, d'autres produits biologiques peuvent interférer avec l'acide ascorbique, et d'autre part, la 2-4-D-NP possède un pouvoir d'oxydation.

2) SCHMALL, PIFER et WOLLISH (24) ont inventé un procédé utilisant le couplage avec la 4 méthoxy - 2 - nitraniline diazotée. En solution alcaline, on a une coloration bleue. Mais cette méthode n'est également pas satisfaisante car l'acide oxalique et d'autres produits biologiques peuvent interférer.

Les procédés colorimétriques nécessitent un étalonnage avec des solutions d'acide ascorbique pur.

3 - LES DOSAGES CHROMATOGRAPHIQUES -

Ces méthodes permettent seulement des estimations approximatives. On utilise comme révélateur le 2 - 6 dichlorophénol - indophénol et l'acide sulfhydrique H_2S pour la réduction de la forme oxydée avec ou sans parachloromercuribenzoate,

.../...

méthode mise en évidence par SHEN, ISCHER, WOOD et MAPSON (25) : on dose l'intensité de la coloration d'une solution diluée de 2 - 6 dichlorophénol - indophénol en présence de l'éluat du chromatogramme portant les spots d'ènes-diols. La solution colorante est étalonnée avec une solution fraîchement préparée d'acide ascorbique. On peut alors doser séparément les formes réduite ou oxydée de cette vitamine. Les méthodes de chromatographie sur colonne sont analogues (HEIHANN et ses collaborateurs (25 bis).

VI - LA METHODE UTILISÉE

Parmi les différentes méthodes que nous venons d'expliquer, nous avons choisi une méthode de dosage par oxydation (Alfred SCHALLER et Gatelinde RAFFAY (26). L'oxydant que nous utiliserons est le N bromo-succinimide.

BARAKATEL WAHAB et EL SADR découvrirent que l'action oxydante de ce corps s'appliquait au dosage de l'acide L-ascorbique.

Nous avons choisi cette méthode car c'est l'une des plus spécifiques. L'existence dans le milieu des substances suivantes ne peut pas influencer les résultats de dosage : Hydrates de carbone - glucose - lactose - saccharose et amidon - acide L-3 dicétogulonique, réductose et acide réductinique - urée - acide urique et créatinine - alcool - aldéhyde formique - acétone - acétate d'éthyle et éther acétylacétique - chlorure de thiamine - riboflavine - oxalates - aconitates et citrates - acides aminés (comme le glycocolle - alanine - valine - isoleucine, etc...). Les sels ferreux et ferriques n'interfèrent pas dans notre dosage.

Parmi les substances qui faussent le dosage, on peut indiquer les sulfures, sulfites, SO_2, $SO_3 H_2$, $S_2 O_3$ et thiourée. Ces substances réagissent en solution acétique avec le N bromo-succinimide avant l'attaque de IK.

D'après les expériences, les substances réductrices soufrées, telles que les hyposulfites, sont importantes, parce que ces 2 composés sont utilisés comme conservateurs ou antioxydants.

Dans les conditions de la réaction, le N bromo-succinimide oxyde les sulfites en sulfates. Il est d'ailleurs connu que le SO_2 ou les sulfites perturbent également le dosage de la vitamine C par le 2 - 5 dichlorophénol - indophénol. KEFFORT a récemment mis au point une méthode où il indique quelques procédés d'élimination de cette perturbation, parmi lesquels la méthode de condensation au formol, l'aldéhyde formique bloquant le groupe central de l'acide ascorbique.

.../...

Le procédé au 2 - 5 dichlorophénol - indophénol a été étudié par M. KOCH qui a expliqué que la méthode au N bromo-succinimide est une méthode plus spécifique et que N.B.S.I. est un réactif de l'acide ascorbique plus spécifique que le 2 - 5 dichlorophénol - indophénol.

A - APPLICATION AU DOSAGE DE LA VITAMINE C

Dans les jus de fruit, il existe, à côté de l'acide L-ascorbique " acide 2 - 3 ènediol L gulonique 8 lactone ", en quantité variable, d'autres produits de dégradation (obtenus par oxydation ou par ouverture du cycle lactone), produits qui sont physiologiquement actifs ou au contraire inactifs. Dans la méthode au 2 - 5 dichlorophénol - indophénol, pour le dosage de la vitamine C totale, on procède par réduction de l'acide déhydro L-ascorbique, puis après élimination de l'excès H_2 S, on titre le total de l'acide ascorbique. Ce procédé peut aussi être appliqué à la méthode N bromo-succinimide, à condition que l'on soit sûr de l'élimination parfaite de l'excès de H_2 S.

Dans tous les cas, une défécation du jus de fruit est utile, car par addition d'acétate mercurique et de la solution acétate de plomb et acétate de sodium, on élimine non seulement quelques substances perturbatrices, telles que sulfites et thiosulfites, mais aussi les matières colorantes.

Par l'addition de l'acétate mercurique, l'acide L-ascorbique présent, est tout d'abord oxydé en acide déhydroascorbique et est ensuite réduit en acide L-ascorbique à l'aide de H_2 S gazeux. Mais cette dernière réaction dépend du pH ; la zone optima est à pH 4 à 5.

L'élimination quantitative ultérieure de l'excès de H_2 S est d'une importance primordiale car dans les conditions du dosage, le N bromo-succinimide réagit avec les sulfures.

La meilleure méthode d'élimination de H_2 S est obtenue par barbotage de gaz azote exempt d'oxygène (on vérifie au papier à l'acétate de plomb l'élimination totale de H_2 S).

B - TECHNIQUE

Réactifs :

1 - Solution de N bromo-succinimide : 200 mg. de ce réactif dissout dans de l'eau chaude, refroidi et complété à 100ml. Cette solution est stable pendant quelques jours. On dilue la solution-mère dans de l'eau distillée à 10 fois,

.../...

c'est-à-dire 1 ml de cette solution + 9 ml de l'eau distillée.

2 - Acide acétique glacial.

3 - Iodure de potassium à 4 %.

4 - Ether sulfurique exempt de peroxyde.

5 - Solution standard d'acide ascorbique à 0,2 mg. pour 1 ml.

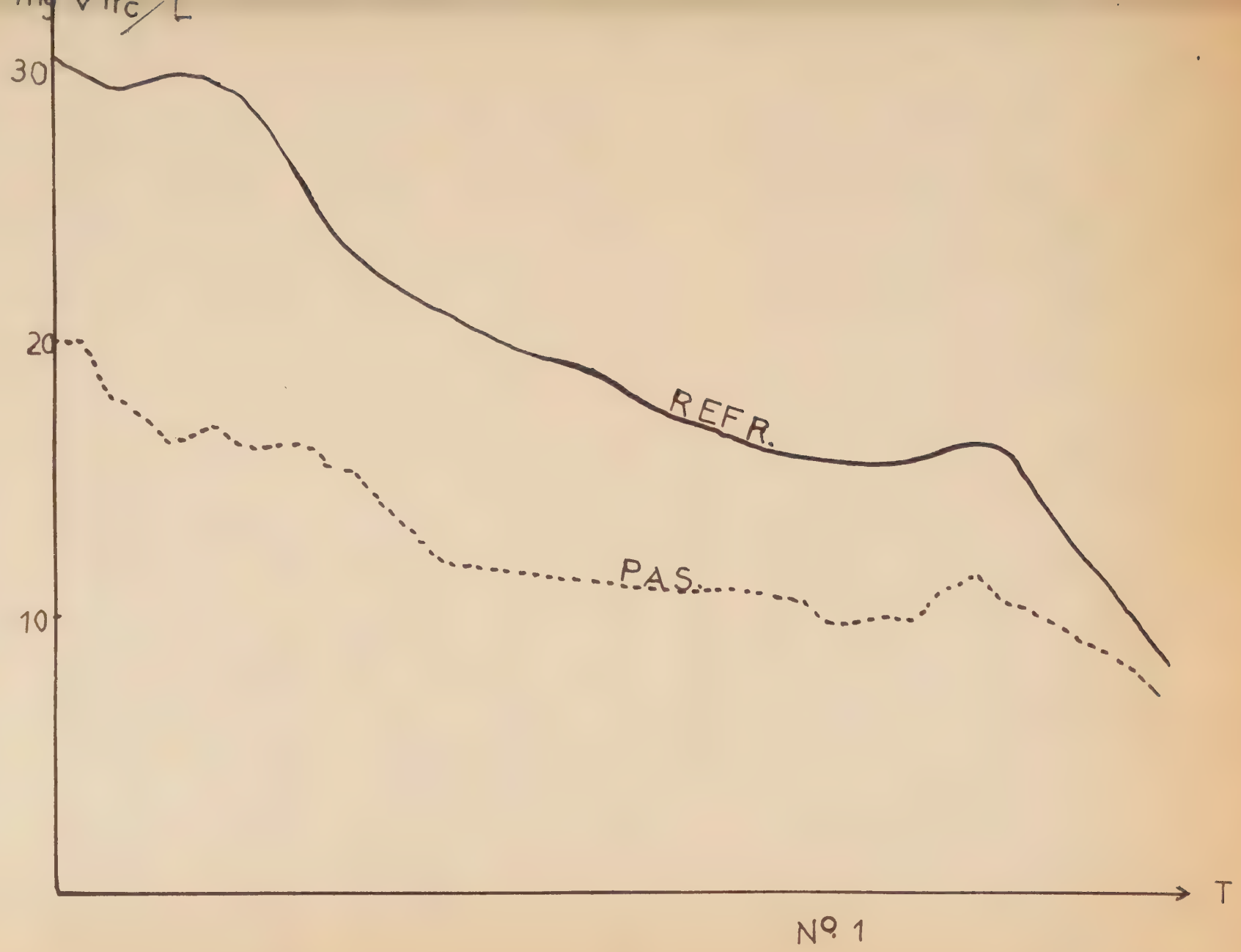
C - MODE D'EMPLOI

On verse 5 ml. de l'échantillon dans un récipient de pyrex ; on ajoute 1 ml. d'acide acétique glacial et on mélange le tout. On ajoute 5 ml. de la solution de IK et on agite. On additionne 3 ml. d'éther sulfurique et on agite. On ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon. On le titre par la solution N bromosuccinimide jusqu'à coloration bleue de l'iode en présence d'empois d'amidon.

Témoin : la même réaction, mais, à la place du jus, on utilise de l'eau distillée.

D - Pourcentage d'acide ascorbique mg/litre de jus - Tableau 1 -

Jus pasteurisé à 73°		Jus réfrigéré			Jus stérilisé			Jus à 63°		
Date	mg/lit.	N°	Date	mg/lit.	N°	Date	mg/lit.	N°	Date	mg/lit.
17.9.64	20	1	17.9.64	30	1	3.4.64	16	1	17.9.64	13
18.9.64	19	2	18.9.64	28	2	13.4.64	10	2	18.9.64	13
21.9.64	18	3	21.9.64	29	3	6.4.64	10	3	21.9.64	11
23.9.64	19	4	23.9.64	26	4	27.3.64	16	4	23.9.64	10
3.2.65	10	5	24.9.64	25	5	7.4.64	16			
4.3.65	9	6	29.9.64	20	6	16.4.64	13			
		7	3.2.65	16	7	21.4.64	13			
		8	4.3.65	10	8	24.4.64	13			
					9	17.4.64	13			
					10	20.4.64	13			
					11	29.4.64	10			
					12	2.5.64	13			
					13	10.5.64	16			
					14	12.5.64	13			



Nº 1

VII - INFLUENCE DE LA PASTEURISATION -

Depuis quelques années, on cherche à lancer la consommation du jus de fruit dans un but hygiénique en le destinant à une clientèle qui consomme peu de vin et apéritif. La plupart des jus de fruit sont pasteurisés, quelquefois stérilisés et ensuite conservés sous forme réfrigérés sous l'atmosphère de CO_2 . Les traitements thermique et enzymatique (dépectinisation) entraîne une perte assez élevée de cette vitamine. Les conditions thermiques de la pasteurisation et la forme des pasteurisateurs ont une grande influence sur cette perte ; le broyage, la filtration, la pression et l'embouteillage provoquent le contact avec l'oxygène de l'air qui oxyde facilement cette vitamine. Notre expérience a montré que la température de 63° pendant quelques minutes est la meilleure.

VIII - INFLUENCE DE LA CONSERVATION -

La teneur de la vitamine C diminue en cours de conservation. L'importance de cette chute dépend de la température, de la durée de conservation et de la composition de l'atmosphère.

Dans une conservation en atmosphère contrôlée pauvre en oxygène (sous la pression de CO_2), à basse température (2°), la chute diminue.

Dans une conservation à basse température (réfrigérée, congelée, surgelée, lyophilisée), il n'y a aucune perte de vitamines. Le procédé de BÖHI (conservation sous l'atmosphère de CO_2) a été considéré comme le meilleur procédé pour la conservation de l'activité vitaminique C du jus de fruit.

Un autre problème est à résoudre. Toutes les vitamines C qui existent dans la pomme passent-elles dans le jus ? - Restent-elles fixées dans le marc ? - Que devient ensuite la vitamine C passée dans le jus pendant la pasteurisation, la dépectinisation ou pendant les autres traitements ? -

La répartition de cette vitamine dans le jus n'est pas homogène et dépend plutôt des structures cellulaires de la pomme, de la fragilité ou de la solidité de la pulpe, et dépend également des différentes variétés. (19)

Différentes variétés (19)

Variété	Fruit mg/100 g.	Jus mg/l.	Rend^{t} jus de fruit
- Chérubine	31,3	182	58,1
- Doux crasseux	30,4	247,3	81,2
- Fréquin rouge	17,6	163,3	92,5
- Calet blanc	15,3	140	91,5
- Haie	13,5	116,6	85,9
- Pigeonnet	33,5	336	99,3
- Tesnières	9,8	56	56,8
- Villebery	17,7	140	74,5

L'influence de la durée de conservation du fruit est aussi importante que celle du jus de fruit.

IX - CONCLUSION

La courbe et le tableau n° 1 montrent qu'au début de la conservation du jus, il y a une chute très rapide mais peu importante d'acide ascorbique. Au bout d'une semaine, une augmentation peu élevée de cette vitamine laisse penser que cette vague concerne la transformation de l'acide déshydroascorbique en acide ascorbique dans le milieu. Au bout de 5 mois de conservation, la moitié de l'acide ascorbique est perdue dans le jus.

L'intérêt des industries de transformation des fruits attire l'attention sur la vitamine C de ces produits. Cet intérêt nous incite à donner quelques renseignements sur cette matière. Il est bien évident que les fruits non mûrs ou les fruits qui ont une maturation incomplète, contiennent le maximum de cette vitamine et le maximum de chlorophylle. Nous recommandons donc d'utiliser, pour les pommes à jus, des pommes qui ne sont ni très mûres, ni très vertes.

La conservation des produits alimentaires dans les vases en cuivre est déconseillée car il y a des risques d'oxydation de l'acide ascorbique. De plus, la température du pasteurisateur et des autres traitements thermiques, ne doit pas dépasser 63°. Il faut diminuer la température le plus possible au moment du contact du jus avec l'oxygène.

Le traitement cultural est très important car le manque d'engrais phosphoré et potassique, ainsi que le manque d'engrais organique, entraînent un manque de vitamine C dans le fruit.

.../...

La conservation du jus de pomme à basse température (réfrigéré, congelé, surgelé et lyophilisé) est bien recommandée, car la comparaison des 2 pics (jus réfrigéré et pasteurisé) nous l'indique. En revanche, on déconseille la conservation du jus de fruit par le procédé de la stérilisation.

On utilise surtout le procédé de conservation du jus de fruit sous l'influence de la pression de gaz carbonique et d'une température très basse 0 - 3°C.

Le choix des variétés de pommes à jus qui contiennent le maximum de cette vitamine est préférable.

1 - M. POLONOVSKI : Biochimie Médicale - Tome I - Pages 233-236 (Edit. MASSON PARIS 1961)

2 - J.E. COURTOIS et R. PERLES : Précis de Chimie Biologique - Tome I - Pages 435-438 - (Edit. MASSON PARIS 1960)

3 - R.M. SMOCK et A.M. NEUBERT : Apples and Apple Products - Page 124 (Interscience Publishers - NEW YORK 1950)

4 - J.E. COURTOIS : Précis de Chimie Biologique - Tome I - Pages 345-346 - (Edit. MASSON PARIS 1960)

5 - Fourth International Congress of Biochemistry - VIENNA - 1958 - Pages 315-319 -

7 - F. ARTHUR et ses collaborateurs : Vitamines et Coenzymes - Tome I - Pages 308-329 - (John WILEY & Son - NEW YORK 1964)

8 - K. BOGADANSKI : Bull. Acad. Polon - Sci. Série Science Biol. 8 1960 - p. 189 -

6 - J.E. COURTOIS - Précis de Chimie Biologique - Tome II - Page 210 - (Edit. MASSON PARIS 1960)

9 - L. GENEVOIS : Traité de Chimie Biologique - Université de PARIS - 1959 -

10 - M.F. BACKWELL, F.W. KIDO - 1931 - Biochemical - J. 25 - 138 - in NEW YORK - 1950 -

11 - TODHUNTER E.N. - 1937 - Wash Agr. Expt Sta. Bull. 375 -

12 - ANON : Apples and Apple Products - Interscience Publishers - Page 450 - 1950 -

13 - POLLARD A., KIESER M.E. and BRYAN - 1954 - The Apple as a source of vitamin C - Ann. Rep. Agri. Hort. Res. Stat. East Malling - BRISTOL - 200 -

14 - SMOCK R.M. and NEUBERT A.M. : Apples and Apple Products 124 - Inter Publishers in NEW YORK - 1950 -

15 - KISON C.B. - 1963 - The Vitamin C cont. of Nelson Apples New Zealand Sci. Tech. 25 - 3 - 134 -

16 - MOCKEL, WOLF and DEGEN : Weitere Untersuchungen über den Ascorbinsäure und Vit. C - Gehalt Deutscher Apfelsorten - Gartenbauwiss, 17, 176 -

17 - POLLARD and BARYAN : The apple as a source of vitamin C - Ann. Rep. Agri. Hort. Stat. East Malling - BRISTOL - 200 -

18 - TAVERNIER et JACQUIN : Vitamine C dans la pomme - Bull. Association Chimie 63 3-4 III -

19 - Symposium VIII - Amélioration biochimique des plantes cultivées (2) - n° 102 -

20 - Die Industrielle Obst. und Gemuseverwertung 12 - 19 Juin 1954 -

21 - TELLMAN S. et ses collaborateurs - Z. Untersuch Lebensmitt. 432, 63, 241 -

22 - MARTIN G. et ses collaborateurs - Biochimie Z 273 170 -

23 - ROE J.M. et KUETHER - Biologie Chimique 147 399

.../...

24 - SCHMELL M., PIERR C.W. et WOLLISH - Anal Chem. 25 - 1489 -

25 - TELLMAN S. et ses collaborateurs : Z. Untersuch Lebensmitt, 63, 276 -

26 - Analyse 1960 Vol. 85 n° 1012 515 - 517 -

27 - JARGENSEN H. : Biochem. Z 302 226 1939 -

28 - KOCH J. : Dtsch Lebensmittel Rdsch 47 195 - 1951 -

29 - KOCH J., BRETTHAUER G. : Fruchtsaft Ind. 2 - 60 - 1957 -

30 - HERRMANN et H.A. GROSSMANN - BERLIN N4 Invalidenstr. 42 - Eingegdngen 18 - 3 - 1959 -

31 - BRAMSEL : Vortrag Wissensch der D.G.E. Maenz 1 4 2 IV - 1959 - Stepp W Med. Mschr. 10 213 - 1956 -

- S O M M A I R E -

CHAPITRE III

1° Partie

I - Historique.

II - Arôme de jus de pomme.

III - Classification des arômes de jus de pomme :

1 - Parfum spécifique,
2 - Parfum non spécifique,
3 - Parfum neutre,
4 - Composés indésirables.

IV - Utilisation des arômes de pomme :

1 - Utilisation dans les industries de boissons :
a) Aromatisation de concentré,
b) Aromatisation de jus de fruit,
c) Et les autres boissons non alcoolisées.

2 - Utilisation dans les autres industries alimentaires :
a) Confiserie,
b) Confiturerie,
c) Arôme solidifié.

V - Altération de l'arôme et les méthodes pour l'éviter :

1 - Altération,
2 - Méthodes pour éviter l'altération,
a) Inactivité des enzymes,
b) Elimination d'oxygène,
c) Autres méthodes.

VI - Isolement de l'arôme de son milieu naturel :

1 - Entraînement à la vapeur d'eau,
2 - Extraction par dissolvant :
a) Dissolvant fixe,
b) Dissolvant volatil.

3 - Expression,
4 - Exsudation,
5 - Distillation à sec,

.../...

6 - Entraînement par courant d'air ou gaz inerte,

7 - Procédés récents d'extraction d'un arôme,

a) Procédé au laboratoire,
b) Procédé destiné à l'industrie.

VII - Essai d'identification des constituants des arômes de jus de pomme :

a) Généralité,
b) Les acides volatils,
c) Aldéhydes et cétones,
d) Les alcools,
e) Les esters.

- CHAPITRE III -

1ère Partie

I - HISTORIQUE -

L'utilisation des matières odorantes naturelles a été tout d'abord réservée aux domaines mystique et religieux.

M. IGOLEN avait écrit que l'histoire du parfum et des matières odorantes naturelles s'identifie avec l'histoire de la civilisation. En effet, l'éveil de son intelligence montre à l'homme que les parfums ont une action bienfaisante et hygiénique (1). La Chine, l'Inde et la Perse sont des pays où la distillation a été pratiquée. Ils ont utilisé le distillat d'essence de térébenthine. Ils ont transmis leurs connaissances au monde gréco-romain. La chute de Rome et de la Perse virent momentanément le déclin de ces connaissances. Elles sont exhumées et fortement augmentées par les Arabes. Ensuite, en Iran, RASES a pratiqué les principes de distillation ascendants et descendants, distillation sèche et a fabriqué les serpentins comme on fabrique l'alcool et l'eau distillée. Ensuite, avec la civilisation, ces connaissances sont transmises à l'Europe.

Si l'histoire du parfum remonte à l'Antiquité, la recherche de l'arôme du fruit a commencé dans la 2ème partie du XXème siècle. Les travaux de KLEIN PAECH et TRACY GUENTHER ont été consacrés à ces recherches. En 1949, KIRCHNER a présenté une revue sur la composition des arômes des fruits. En 1957, M. MEHLITZ a publié une revue sur les travaux concernant les arômes de pommes. En 1957, 1958 et 1962, aux Congrès Internationaux des produits de jus de fruit de Madrid, Bristol et Berne, un rapport note la récupération des arômes des jus de fruit (2).

II - L'AROME DU JUS DE POMME -

M. MEHLITZ a dit : " L'âme des fruits est leur arôme ". En effet, s'il n'y avait pas l'arôme d'un jus ou d'un fruit, il n'y aurait pas de différence entre les différents aliments. La distinction et la fraîcheur d'un fruit peut s'obtenir par l'étude de son arôme.

Il n'y a pas longtemps qu'il est possible d'analyser l'arôme d'un aliment grâce aux progrès récents des appareils modernes et ultra-modernes. Ce problème est très important dans le domaine du jus de fruit, car ces matières sont entraînées

.../...

par la vapeur d'eau et tous les traitements appliqués sont nuisibles pour les arômes des jus de fruit.

En 1962, à Berne, une grande importance a été attachée dans le domaine spécialisé de la recherche de l'extraction et de l'appréciation des arômes des fruits. L'arôme, comme l'a dit M. GIERSCHNER, est utilisé comme le critère de qualité prédominant d'un aliment. On utilise actuellement l'analyse de l'arôme d'un aliment comme méthode de contrôle de la qualité du procédé de fabrication et de conservation utilisé et de sa fraîcheur (4).

Le plus important, pour un consommateur d'un seul aliment, est son arôme. Ce n'est pas seulement un aspect physiologique, mais aussi un aspect psychologique et chimique (5). Ce problème intéresse donc les fabricants de produits alimentaires, et particulièrement les fabricants de jus de fruit.

Les substances qui plaisent à notre organe olfactif, s'appellent l'arôme des fruits. Ces substances peuvent également posséder une saveur caractéristique. Ces deux caractéristiques permettent de définir la valeur des substances considérées. Voilà pourquoi, au cours de l'analyse scientifique qui caractérise les substances aromatiques, on effectue aussi des tests olfactifs et gustatifs.

Donc, la totalité des substances parfumées contenues dans un aliment (jus de fruit) sont entraînables à la vapeur d'eau et sont perçues principalement par le nez et l'arrière-bouche. On peut comprendre le résultat de la perception par l'impression sensorielle totale (flavor) que l'on ressent au cours de la dégustation d'un fruit ou d'un jus et par la sensation de saveur, d'odeur, de douleur, de température, du toucher.

III - CLASSIFICATION DE L'AROME DU JUS DE POMME -

Les résultats analytiques obtenus jusqu'à présent sur l'arôme des fruits et des jus de fruit, montrent que les arômes distincts des fruits ou des jus de fruit ne se composent pas d'une substance définie spécifique de la sorte de fruit en question, mais qu'ils possèdent une composition complexe d'un grand nombre de substances volatiles en très petite quantité (au total entre 10-100 mg/kg de pommes) (6). Dans ces matières, il y a des groupements osmophores, comme les aldéhydes, les cétones, les acides organiques, les éthers, les alcools, les lactones et quelquefois l'acétal et des matières azotées et soufrées (8 - 10 - 7 - 9).

L'appartenance à un des groupes de substances désignées ne présume pas nécessairement du caractère aromatique du composé considéré. Ainsi, des substances

.../...

de même groupe peuvent avoir des caractères et des propriétés aromatiques dissemblables, et inversement, des éléments de même caractère aromatique peuvent avoir des caractères chimiques différents.

Le degré de concentration d'un arôme peut être décisif.

Nous adopterons, en accord avec M. MEHLITZ, pour les substances aromatiques, la classification suivante : (11 - 12)

1 - Parfums spécifiques ou essentiels :

On entend par là, les composés sans lesquels le parfum typique d'un jus de fruit ne peut se révéler, par exemple le méthylpropionate de méthyle (13) qui, à une dose d'environ 1 mg. par kg. de fruit, caractérise le parfum d'ananas, l'isovalérianate d'isoamyle, le parfum de banane, et CH_3 COO C_2 H_5, parfum caractéristique de pomme (41). D'après SALE et WILSON, l'éther anthranilique, à la dose de 1-4 mg. par kg. de raisin, est le principal responsable du parfum caractéristique du raisin " Concord ".

2 - Parfums non spécifiques ou secondaires :

Nous trouvons ici des corps qui soutiennent l'impression caractéristique de l'arôme d'un jus de fruit ou lui confèrent une note partielle intéressante. Ces composés peuvent être hydrolysables et non volatils et ne peuvent exhaler eux-mêmes une odeur ou un goût caractérisé, par exemple : l'éthanol, le géraniol et autres qui sont présents dans les jus de pomme et de poire.

3 - Parfums neutres :

D'après les connaissances actuelles, ils apportent à un parfum caractéristique un sens ni positif, ni négatif : par exemple, l'alcool éthylique, présent à des doses très variables dans le parfum de pomme.

4 - Composés aromatiques indésirables :

On peut enfin rencontrer dans un jus de fruit, des composés qui exercent une action négative sensible et sont préjudiciables à la note caractéristique d'un parfum de jus de fruit ; exemple : le diacétyle dans le jus de pomme (14). Ce composé est généralement produit dans un jus de fruit par le développement de bactéries indésirables.

Rien n'est terminé avec l'isolement et l'identification de corps aromatiques. Il faut ensuite prouver si le composé trouvé est, ou non, responsable de

l'arôme de fruit typique, et donc pouvoir le classer dans un des quatre groupes ci-dessus. Mais cette classification n'est possible qu'à l'aide de tests de sensibilité et avec l'appréciation des concentrations limites pour notre faculté sensitive. Des constatations faites, d'après lesquelles nous désignons certains corps comme " amer ", " fruité ", " gras ", " parfumé ", nous tirons certains renseignements sur les relations entre constitution chimique et sensations olfactive et gustative.

Les concentrations jouent également un rôle essentiel pour la caractérisation d'un composé aromatique.

L'origine des composants indésirables n'est pas très connue et diverse : ceux qui présentent une odeur ou une saveur indésirable, tel que le diacétyle du jus de pomme ; autres exemples : le goût de cuit provoqué par l'hydroxyméthylfurfural (15 - 16), le goût de stockage causé par l'oxyde de terpènyle (17 - 18 - 19)

IV - UTILISATION DES AROMES DE POMMES -

1°) Utilisation dans l'industrie des boissons :

a) Aromatisation des concentrés :

Comme les matières volatiles sont entraînées par la vapeur d'eau, à la fin de la concentration, on ne trouve aucune matière aromatique et le concentré d'un jus perd ses caractères organoleptiques : goût et odorat.

On est arrivé à séparer l'arôme et à le garder séparé à - 18°C. Mais avec une concentration très élevée de jus, on a constaté une altération très rapide du concentré (Labo T.V. de l'I.N.R.A.). Le rôle de protection de l'arôme, par les alcools et les aldéhydes, n'est pas négligeable. Le procédé de conservation d'arômes et de concentrés séparés n'est pas satisfaisant.

Le procédé " High Ester Retention " en Floride (U.S.A.), inventé par le D. George SPERTE, est favorable à la conservation du concentré de jus par congélation et centrifugation en une partie congelée et une fraction d'éther. La première partie contient le sucre et les constituants non volatils, et la deuxième est riche en huiles essentielles conservées dans les tanks réfrigérés pendant longtemps.

b) Aromatisation du jus de fruit et d'autres boissons sans alcool :

L'addition de l'arôme de pomme au jus est possible (20).

M. E. BENK a proposé l'utilisation de l'arôme de pomme pour améliorer la saveur des limonades (21).

.../...

2°) Utilisation dans d'autres industries alimentaires :

a) Confiseries et pâtisseries :

On utilise l'arôme de pomme dans la fabrication des bonbons (23).

b) Confitureries :

La récupération de l'arôme pendant la cuisson dans de l'eau à 40°C, est ensuite réincorporée à la confiture (24 - 25).

c) Poudres effervescentes des arômes solidifiés :

M. I.M. DILLER (26) a obtenu des poudres effervescentes en mélangeant des arômes de fruits avec du sucre, du CO_3 Ca, PO_3 H , Na H_2 PO_4 , H_2 O.

On a constaté le dégagement du gaz carbonique durant au moins 30 minutes en ajoutant au mélange de l'arôme sucre, CO_3 Ca,(CO_3 H_2)Ca et de l'acide citrique.

V - L'ALTERATION DE L'AROME ET LES METHODES POUR L'EVITER -

1 - Altération -

La division et le pressurage du fruit, indispensables à la préparation d'un jus de fruit, s'accompagnent d'une modification des constituants du jus et en premier lieu, des substances aromatiques - Chimica Acta 1962 - C'est pour ceci que M. WINTER et ses collaborateurs ont recommandé de travailler à l'abri de l'air et de la lumière, et sous atmosphère d'azote gazeux. On peut expliquer ces transformations par le fait que certaines substances, qui existent séparément l'une de l'autre grâce aux parois cellulaires et aux membranes du fruit, viennent en contact intime aussitôt après la destruction du fruit et peuvent réagir entre elles.

L'oxygène intercellulaire du fruit est actif en sortant de la cellule au moment du pressurage et de la division, et s'oxyde facilement sous l'influence des enzymes contenus dans les cellules, comme les polyphénoloxydases, la tyrosinase, qui provoquent le brunissement du jus. Si le contact des enzymes est court, le risque d'oxydation sera peu important, mais le contact prolongé est la cause de l'oxydation totale des produits aromatiques (31 - 32). Telle est l'influence des polyphénoloxydases qui donne une saveur herbacée.

De même, l'existence des catalyseurs des métaux lourds ou les réactions photochimiques provoquent la destruction de l'arôme et donnent le goût de métal des citernes, de lumière. Il y a aussi formation d'amines biogènes dans le procédé BOHI et altération par chauffage (goût pasteurisé, goût de cuit, goût de pain).

.../...

Il y a, en plus, l'altération pendant le stockage entre les différentes matières,(favorisé du point de vue cinétique réactionnel), même par de basses températures si la durée de conservation est très longue.

2 - Méthodes pour éviter l'altération d'arôme -

a) Inactivité des enzymes :

On peut empêcher l'activité par chauffage, mais cette méthode est nuisible. On la remplace par le séjour ininterrompu à basse température - 25°C (33 - 34).

L'utilisation de la chaleur pour détruire les germes bactériens est nécessaire. Mais la durée ne doit pas dépasser une heure et la température 10°C, car d'après la loi VANT'HOFF ($K = Km^{e^{-E/RT}}$), la vitesse d'une réaction augmente environ 3 fois plus pour une élévation de température de 10°C. En effet, pour une pasteurisation à 75°, la vitesse de réaction sera 730 fois plus grande que la température à 15°. Pour cette raison, on recommande l'utilisation d'un refroidissement très rapide après une pasteurisation. Aux U.S.A., on utilise le jus flash pasteurisé (35 - 66).

Dans tous les cas, l'utilisation d'un flash pasteurisé, le refroidissement très rapide et la conservation à la température de - 25°, sont aussi intéressants, aussi bien du point de vue inactivité des enzymes du jus que du point de vue destruction des microorganismes (37).

De plus, il y a possibilité d'utiliser un inhibiteur enzymatique. On a trouvé, par exemple, que l'addition du jus de pomme au jus de cassis inhibe et bloque l'oxydation enzymatique de l'acide ascorbique (38 - 39).

L'utilisation des inhibiteurs chimiques n'est pas recommandée car ce sont des poisons pour l'organisme humain et pour les enzymes (40).

b) Elimination de l'oxygène :

On peut faire tous les traitements à l'abri de l'oxygène et dans une atmosphère d'azote. Une pulvérisation de jus sous vide, dans le but d'éliminer l'oxygène et le méthanol, n'est pas à recommander, car la quantité de méthanol n'est pas nocive physiologiquement (41 - 42 - 43) et la pulvérisation conduit à une perte d'arôme (44). On recommande l'utilisation d'acide ascorbique. Une partie seulement de cette vitamine sera utilisable pour le blocage de l'oxygène, mais il participe à la réaction des polyphénoloxydases . En effet, on aura une modification indésirable de l'odeur et de la saveur, si on ajoute plus de 200 mg/lit. L'addition d'acide ascorbique a été recommandée par les différents auteurs (40 - 46), mais un travail récent (45)

.../...

a montré que le blocage direct de l'oxygène, par l'acide ascorbique, n'est pas valable, mais entre quelquefois dans une chaîne de réactions qui se déroulent dans l'ordre : oxygène, polyphénol, enzyme, acide ascorbique. L'excès d'acide ascorbique (+ de 200 mg. par litre) donne une odeur et une saveur désagréables.

Une autre possibilité est l'utilisation d'enzymes (glucosoxydase, catalase) (47 - 48). Sur l'action catalytique combinée du glucosoxydase, l'oxygène est transformée par l'action de la catalase en eau. Cet oxygène participe à nouveau à l'oxydation du glucose et ceci continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'oxygène dans le milieu. On a discuté aussi l'élimination de l'oxygène par l'azote.

c) Les autres méthodes pour éviter l'altération de l'arôme :

Il faut éviter d'utiliser des récipients, des tuyauteries, des métaux lourds, qui provoquent l'oxydation.

L'action enzymatique a été démontrée par WEURMAN qui a essayé sur une poudre lyophilisée de framboises ; il a constaté une perte importante des matières aromatiques sous l'influence des enzymes qu'elle contient.

En effet, comme l'a dit M. GIERSCHNER, on peut considérer la qualité d'un jus de fruit de 2 façons :

1°) On fixe l'arôme d'un jus au moment de son extraction ;
2°) On fait quelques modifications pour l'amélioration de son arôme.

VI - ISOLEMENT D'UN AROME DE SON MILIEU NATUREL -

L'isolement d'un arôme de son milieu naturel est effectué de la façon suivante :

1 - Entraînement par la vapeur d'eau :

On a fait passer la vapeur d'eau à travers les mélanges des composés à distiller avec l'eau. On ne peut pas travailler à la chaleur directe car ces composés sont instables.

Les composés qui ne sont pas solubles ont une tension de vapeur normale. On a le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le composé à la température à laquelle la pression sera égale à une atmosphère ; on aura un point E 100°C.

.../...

Comme les composés aromatiques sont fragiles, on utilise souvent, en même temps, l'action d'entraînement de la vapeur d'eau et la distillation sous vide (55).

2 - Extraction par les dissolvants :

a) Dissolvants fixes :

Si le rendement de l'arôme sur son produit initial est très faible, on utilise souvent des dissolvants fixes, à la suite évidemment de l'action hydrolysante de la vapeur et de l'action solubilisante de l'eau.

On utilise dans ce procédé les huiles essentielles, les graisses, l'acétone et l'alcool.

L'affinité de l'arôme pour les corps gras est très ancienne. Les industriels l'ont appliquée dans le procédé d'enfleurage (macération et digestion.

PASSY et HESSE ont montré l'enfleurage à froid au moyen de la pommade d'enfleurage (54).

b) Dissolvants volatils :

LE MILLON et FERREND furent de grands précurseurs dans l'utilisation des parties légères au pétrole.

En 1837, Louis MAXIMEN a présenté à l'Exposition de Vienne, l'utilisation d'éther de pétrole ; ensuite, on a trouvé les autres dissolvants comme le pentane, l'éther éthylique, le tétrachlorure de carbone, le dichlorométhyle, le dichlorométhylène, le dichloroéthylène et le benzène (56).

Ce procédé est effectué de 2 sortes :

1°) par l'appareil statique ;
2°) par l'appareil mobile.

3 - Expression :

Les essences contiennent des substances aldéhydiques très fragiles. Ce procédé a été inventé par MYROXYLAN pour utiliser l'arôme des racines des produits. Il a d'abord essayé de plonger les produits dans de l'eau bouillante pour perdre la gemme, puis il a utilisé le procédé. En plus, il a distillé de l'eau engemmée.

Ce procédé, pour l'extraction de l'essence naturelle des écorces d'agrumes, est utilisable (57).

.../...

4 - Exsudation :

On place les produits dans une chambre. On fait rentrer l'air par un côté de la chambre et on le fait sortir par l'autre. Comme la température à l'intérieur de la chambre est très élevée, l'eau est transformée en vapeur, et en sortant, l'air qui passe dans les différents pièges, prend leur humidité et leurs parfums (58).

5 - Distillation à sec :

Ce procédé consiste simplement à faire entrer de l'air à l'intérieur de la chambre contenant ventilateurs et agitateurs. Une pompe à vide se trouve de l'autre côté. On piège l'air humide et parfumé (59).

6 - Entraînement par courant d'air ou de gaz inerte :

M. WAGERMINGEN a étudié l'air d'un stock de pommes avec l'appareil chromatographe en phase gazeuse.

Les matières volatiles sont extraites au moyen d'un courant d'air et l'adsorption se fait sur charbon actif. Ensuite, ces adsorbants sont distillés sous vide à - 70° et les matières volatiles obtenues, entre 1 à 3ml par jour et par tonne, dépendent de la variété.

Un autre procédé a été utilisé par STRACKENBROCK. Il a mis 15 kg. de pommes dans de l'eau distillée pendant 4 semaines et il a extrait l'eau contenant l'arôme de pomme par l'éther éthylique. Il a ainsi trouvé les arômes de la pomme (60).

7 - Procédés récents d'extraction de l'arôme et du jus :

A partir de 1948, le sujet d'arôme de fruit a ouvert une nouvelle porte aux chimistes, aux industriels et aux agronomes. A Philadelphie, M. MILLEVILLE et ses collaborateurs ont utilisé différents procédés pour la séparation de l'arôme d'un jus de fruit. L'importance des matières aromatiques vient de l'appréciation des consommateurs et intervient également sur le plan médical et physiologique. L'importance réelle et future de cette nouvelle technique est aussi claire pour les chercheurs que pour les industriels. Quelquefois, cette importance nous oblige à ajouter un arôme au jus et à son concentré. On a montré que les arômes obtenus des différentes variétés de fruits en mélange, sont moins appréciés que ceux d'une variété pure.

Principe d'utilisation d'installation pour l'extraction d'arôme :

Le procédé américain, utilisé la première fois pour la séparation claire d'un arôme, a été basé sur la fabrication de jus concentré de fruits et a consisté

.../...

en l'évaporation continue d'arôme et en rectification des vapeurs d'arôme dans lequel le jus désaromatisé, est séparé des vapeurs chargées d'arôme. L'évaporateur se compose habituellement d'un préchauffage. Il est quelquefois à grimpage, à faisceau (48), à coude mince (49) ou à centrifugeuse (50). Le chauffage est direct ou indirect (par injection de vapeur).

La deuxième partie de l'installation se compose de la colonne rectificatrice, remplie d'anneaux de Raschig, d'un déflegmateur, d'un réfrigérant, d'une colonne de lavage pour le gaz non condensé. En tête de la colonne de rectification, on obtient, après refroidissement de vapeur dans le réfrigérant final, un produit désigné par PILNIK (124) sous le nom de " concentrat d'arôme ". Au pied de la colonne, on soutire un liquide pratiquement exempt d'arôme (Lutterwasser = petite eau). Le concentrat d'arôme est très élevé : 100 ou 200 fois plus. Le degré de concentration ne peut pas être élevé à volonté car le pourcentage des composants d'arôme restant dans les petites eaux, devient de plus en plus élevé.

a) Procédé de laboratoire :

Pratique :

Les principes de MILLEVILLE ont été mis en application par WALKER en 1955. Celui-ci a monté un appareil de petit format permettant de récupérer et de concentrer par rectification les arômes volatils de quelques kilos de fruits. Dans un échangeur tubulaire fin, on chauffe le jus ; dans un tube plus gros, se fait la vaporisation qui amène la vapeur à la base de la colonne rectificatrice en verre (61).

En 1956, WALKER (62) a modifié son appareil : la vaporisation est obtenue par une pulvérisation de jus par la vapeur, mais en 1958, il revient au chauffage tubulaire. L'appareil peut fonctionner sous un vide relatif et les gaz non condensables sont lavés comme le recommande MILLEVILLE.

Mise au point par l' Eastern Reg. Res. - Labo

Philadelphie - U.S.A. -

On prépare la vapeur d'eau comme avec un appareil d'entraînement à la vapeur pour transporter les matières volatiles du jus de fruit. Comme ce travail donne un goût de cuisson au produit, il faut, soit diminuer la température (appareil que nous avons déjà utilisé sous vide) soit diminuer le temps de contact du jus avec la vapeur d'eau. MILLEVILLE a proposé à cet effet l'utilisation de la vapeur surchauffée en continu. Dans cet appareil, le jus est aspiré par le vide qui vient de la condensation goutte à goutte de la vapeur.

Récemment, PILNIK (124) a publié la photographie d'un appareil ressemblant à celui de WALKER. Une différence pourtant : le chauffage est réalisé par un ser-

.../...

pentin métallique immergé dans une solution ou une huile chauffée au-dessus de 100°. Il a choisi la " glycérine " pour le chauffage des échangeurs tubulaires par une rampe à gaz. Pour une installation expérimentale, il fallait résoudre le problème des joints souples. Son collaborateur NATCHI a réalisé des tubes en silicones, élastiques et résistant à 200°.

b) Procédés destinés à l'industrie :

A Stuttgart en 1956, BUSA (64) présente au Congrès International des jus de fruit, le schéma d'un désaérateur par ruissellement ; celui-ci étant doté d'un condensateur permettant de récupérer les arômes volatils entraînés par l'air.

En 1957, aux U.S.A., FOX (63) met au point un appareil qui permet la récupération d'un arôme volatil concentré au 1/100 par évaporation rapide du jus de fruit, n'entraînant qu'une concentration faible ; 10 % avec le jus de poire. En 1958, à Philadelphie, EISENHARD décrit les opérations permettant d'obtenir du concentré de pêche. Le jus est chauffé , la pulpe étant conservée pour une réincorporation, dépouillé de ses arômes volatils également récupérés, concentré normalement à basse température. Le jus n'étant pas chauffé lors de sa concentration, il faut inactiver ses enzymes avant la séparation de la pulpe par un flash-heating suivi d'un refroidissement rapide.

Les arômes sont concentrés par rectification et réintroduits avec une partie de la pulpe et quelquefois du sucre, dans le concentré limpide. Au moment de la dilution, on obtient une boisson rappelant mieux le fruit frais.

Certains brevets récents, bien qu'inemployés dans l'industrie parce que trop onéreux, présentent des rapports directs avec ce sujet.

En 1955, le procédé de FESSLER (65) entraîne les matières volatiles par un gaz. Celui-ci, légèrement sous pression, est introduit dans le jus vers 40° par une plaque poreuse. Entraînant de la vapeur d'eau et des arômes volatils, il passe dans un condensateur à 0°. Puis comprimé à 2 ou 3 atmosphères, il passe dans deux autres condensateurs plus froids : - 5°, - 15°, finalement dans une colonne adsorbante de charbon actif ou de silicagel ; il perd ses dernières traces de vapeurs, retourne dans le cycle. Les essences volatiles, mélangées à l'eau, sortent en continu des condensateurs. Il faut renouveler la colonne adsorbante de temps à autre.

En 1956, KELLER (66) monte un appareillage sur le principe du relargage des mélanges de solutions. On chauffe le jus à 15° ; il est placé dans une cuve à

.../...

faire le vide, donc il s'évapore, partiellement, et les vapeurs sont en partie condensées dans un échangeur à 3°. On envoie le reste dans une chambre où on pulvérise à - 20° un électrolyte minéral absorbant l'eau, la tension de vapeur se trouve abaissée ce qui a pour résultat de condenser les vapeurs. Les essences qui se trouvent à la surface de la solution aqueuse et saline, peuvent être prélevées. Le sel obtenu ne doit en aucune façon agir sur l'essence, il peut être Cl_2 Ca, Cl_3 Al, HOR, CO_3 H Na.

Cet appareil n'est utilisable que pour les jus d'agrumes et la récupération d'huiles essentielles insolubles dans l'eau. Cependant, l'expérience employant la méthode de dosage de l'alcool par relargage du mélange hydroalcoolique, me laisse penser que les arômes hydrosolubles pourraient être séparés à condition d'utiliser le CO_3 K_2 en solution saturée.

Il ne s'agit pas directement d'arômes de fruit mais d'huiles essentielles. KIRCHNER (67) a eu le mérite de trouver la déterpénation par la chromatographie sur colonne de silice : élimination des terpènes par l'hexane et des corps résiduels par l'acétate d'éthyle. On récupère ainsi 4 g. de mélange des composants intéressants, pour 100 g. d'oranges, 16,5 % d'essence de pomelo , 6 % d'essence de citron.

VII - FIXATION DES AROMES -

Comment conserver des arômes concentrés par rectification, inemployés immédiatement ? - On a remarqué que dans la conservation en flacons, les arômes se comportent différemment selon les fruits et qu'ils s'altèrent rapidement s'ils ne sont pas protégés.

Par analogie avec le procédé familial utilisant le sucre pour la conservation des arômes, on protège ceux-ci en les incorporant dans un sucre à l'état solide. Les travaux de SHULTZ, MAKOVER et DIMMICK (68) ont donné les meilleurs résultats pour l'incorporation des essences d'agrumes dans le saccharose ou le dextrose.

.../...

Un peu d'eau ajoutée au sucre permet de fondre par la chaleur ; l'essence sous pression, parce que très volatile, est dispersée sous forme d'émulsion. Ensuite, on refroidit en évitant la cristallisation du sucre. La masse est ensuite broyée pour faciliter l'emploi et conservée à l'abri de l'air. Pour le raisin, la conservation des arômes nécessite plus d'attention :

a) Récupération des jus par évaporation rapide et condensation ;

b) Concentration par rectification sur une colonne à plateaux ;

c) Mélange aqueux d'arômes volatils soumis à une extraction par l'isopentane;

d) Au mélange isopentane et arôme , on ajoute une huile de sésame ou de riz, par évaporation, on élimine le solvant volatil ;

e) L'huile aromatique est dispersée dans un mélange de sucre, principalement de sorbitol fondu par la chaleur ;

f) L'arôme stable de raisin est obtenu par la solidification par refroidissement et par broyage.

VIII - ESSAI D'IDENTIFICATION CHIMIQUE DES CONSTITUANTS DES AROMES DES JUS DE POMME

a) GENERALITE -

Après l'extraction d'arôme, la partie très importante est l'identification, car il n'est pas facile de savoir d'une façon bien précise les produits qui composent l'arôme d'un fruit, tant qualitativement que quantitativement, surtout avec une faible quantité d'arôme (quelques mg. par kg. de fruits).

Dans les ouvrages très anciens, on trouve différents procédés pour identifier l'arôme d'une fleur.

M. BOUSSHARD, en 1949, a soutenu une thèse devant la Faculté des Sciences de Genève. Il a utilisé la méthode de la distillation fractionnée et il a séparé les différentes d'acides et alcools (primaire, secondaire, tertiaire), les aldéhydes, les cétones et les esters.

Il a utilisé du semicarbazide pour les aldéhydes et les cétones, du Na OH pour les phénols, du triéthylborate pour la partie alcoolique, de l'anhydride phtalique pour séparer les alcools primaire, secondaire et tertiaire, et la chromatographie pour la couche mince.

Johna ATRAWAY (111) et ses collaborateurs ont utilisé, pour identifier

.../...

l'essence d'orange, du bisulfite de sodium qui est tout à fait en accord avec le procédé de NOLFORD pour séparer la partie aldéhydes et cétones, et ils ont utilisé le réactif GIRARD. On peut se servir également du procédé TERTELBAM et STANLEY (112).

On a utilisé la chromatographie sur colonne (comme adsorbant : l'alumine active ou acide silicique, comme solvant : le pentane et comme solvant polaire : l'éther, le benzène et le méthanol).

Ils ont utilisé aussi les I.R. pour distinguer les différentes parties du produit qui passent dans la colonne.

Ils ont complété leurs études en contrôlant par le procédé de la chromatographie sur couche mince (adsorbant : acide silicique neutre ou basique ou Al_2O_3 et solvant : éther éthylique et benzène).

Pour identifier les alcools par chromatographie d'échange d'ions, ils ont employé du bromure d'éthyle par extraction des différentes parties.

M. POWER (92) a utilisé le courant d'azote gazeux d'un stock de pommes à 20°C. Il a employé différents pièges, un ventilateur et une pompe à vide. Lorsque le courant d'azote gazeux entre dans le stock, il amène la partie volatile d'arôme de pomme et il la piège dans l'eau glacée. La glace carbonique, N_2 liquide, dépend du point de fusion du produit.

Il a ensuite analysé la partie des différents pièges. Il a utilisé le procédé de la chromatographie sur papier (papier Watman 2) et comme solvants : le méthanol et l'heptane. Il a séparé les parties aldéhydes et alcools par le sulfate de dinitrophényl hydrazine et par le chlorure de 3-5 dinitrobenzoyle.

POWER et CHESUMT (92) ont examiné la méthode de la saponification, oxydation et préparation par le sel d'argent. Ils ont trouvé des esters C_1 et C_2 à C_6, acides avec des traces de méthanol, éthanol et caproate d'amyle. De plus, ils ont obtenu le résultat suivant : 2 méthylbutane, n hexanol, n propanol, éthyl caproate isopropanol 2, et un peu d'ester, de méthanol, d'isopropanol et n butanol avec les acides formique, acétique, propanique, butyrique et caprique.

Ils ont pris, pour ces analyses, le point d'ébullition et le rayon L. R.

HENZE et ses collaborateurs ont utilisé la méthode WHITE-S pour l'identification des alcools et des acides. (119 - 120 - 121 - 122).

THAMPSON a utilisé du carbone actif pour piéger cette partie.

Ils ont utilisé la méthode de la chromatographie sur colonne 5 x 30 cm.

.../...

d'acide silicique. Pour la fraction d'alcool, ils ont préparé le 3-5 dinitrobenzoate et le résidu a été chromatographié sur papier avec le solvant heptane et méthanol. Pour identifier les esters, THAMPSON a utilisé la méthode de la spectroscopie I.R. et U.V. - Pour séparer les aldéhydes et les cétones, ils ont utilisé la 2-4 dinitrophénylhydrazine et ils l'ont passé à la chromatographie sur colonne 33 % célite et 67 % acide silicique, et comme solvant de l'éther éthylique. Pour identifier les aldéhydes et les cétones, ils ont utilisé du 2-4 D.N.P. et les cristaux ont été dissous dans le benzène et on a pratiqué la chromatographie sur colonne ; solvants : nitrobenzène - chloroforme, hexane (1-2-8) ; l'adsorbant est l'alumine.

On peut changer les solvants en utilisant de l'éther de pétrole 40-60, du nitrobenzène, du tétrachlorure de carbone (ou du nitrobenzène-hexane).

On utilise la méthode de la chromatographie sur couche mince en préparant une couche et en la trempant dans la solution d'éther ou de pentane du produit. On couvre la deuxième couche et on la met dans la cuve, à l'envers.

b) LES ACIDES VOLATILS -

Les acides volatils contiennent de 1 à 8 atomes de carbone, qui sont formés dans les cellules animales et végétales et donnent des dérivées de la forme d'ester, comprenant les glycérides. S'ajoutent les carbures saturés et insaturés, les chaînes normales et ramifiées.

Les acides volatils sont très importants du point de vue quantité car ils contiennent, dans chaque produit, un acide spécial qui domine les autres acides volatils.

Les acides volatils sont moins volatils que les alcools et les aldéhydes correspondants. Leur polarité est très élevée.

Les acides volatils peuvent transporter des milieux cellulaires, des tissus par la méthode d'extraction aux solvants et de distillation. On peut transformer les acides volatils en esters alcalins et par la conversion des esters alcalins, on obtient les parties d'acides volatils en extrayant aux solvants et en évaporant les solvants.

Les composés neutres et basiques de ce mélange sont restés dans les solvants et le résidu contient du sel de métal alcalin des acides volatils.

Pr. MEHLITZ et MATZIG (10) ont trouvé, par la méthode de séparation de sel de sodium et en utilisant la chromatographie sur papier, les acides volatils d'arôme de pomme suivants : acides formiques, acétiques, propioniques, N butyriques, N valérianiques, N capriques.

C. WHEMER a trouvé les acides formiques et valérianiques ; SCARISBRICK (12) a trouvé les acides formiques, etc... MEIGH (13) a trouvé les acides cités, plus les acides isovalérianiques. MEIGH (14) a trouvé, dans le courant d'air d'un stock de pommes, les acides formiques, acétiques, valérianiques, butyriques, capriliques, et capriques.

c) LES ALDEHYDES ET LES CETONES -

Les constituants aldéhydiques et cétoniques des matières volatiles des organismes animaux et végétaux se composent des nombres 1 à 10 atomes de carbone. D'autre part, on distingue les isomères. S'ajoutent les carbones insaturés et les isomères saturés, les chaînes ramifiées et les chaînes simples. Ceci dépend de l'origine des tissus. Dans une même variété, les questions de climat, de sol et de traitement influencent la nature des aldéhydes et des cétones.

Dans le jus de pomme, FEIGL (84) a trouvé les composés carbonylés suivants :

Acétaldéhyde Aldéhyde propianique 2 Hexanal Aldéhyde des feuilles
Aldéhyde caproïque Acétone

HENZE et ses collaborateurs (95), en analysant les composés carbonylés de la pomme pendant la conservation, ont trouvé : Acétaldéhyde, acétone, aldéhyde propionique.

MEIGH (96) et ses collaborateurs ont trouvé les composés carbonylés volatils au cours du stockage des pommes qui dégagent une odeur spéciale de pomme. Ces matières sont les suivantes :

Acétone Acétaldéhyde Aldéhyde n-butyrique
Aldéhyde propionique Ethylméthylcétone
Aldéhyde isobutyrique Méthylpropylcétone et Aldéhyde isovalérianique.

Dans quelques cas, on a trouvé du furfural, mais on ne peut pas être sûr que ce soit une matière secondaire de la fermentation alcoolique ou sa transformation au moment de l'isolement des matières volatiles.

MATZIC et ses collaborateurs (94) ont trouvé sur le jus de pomme, les composés carbonylés suivants : Acétaldéhyde, acétophone, formaldéhyde, acétone.

.../...

Après une distillation fractionnée par l'éther sulfurique, chloroforme, alcool, employés comme solvants, on ajuste le pH avec la pyridine. Enduite, on sépare, soit par distillation fractionnée liquide, soit par préparation d'un précipitat. La deuxième méthode est plus rentable. En effet, pour avoir un précipitat, on peut utiliser du 2-4 dinitrophénylhydrazine (98 - 99 - 101 - 102 - 103 - 104 - 105 - 106 - 107 - 108), ou du chlorhydrate d'hydroxyle amine (100). On peut utiliser aussi du chlorhydrate de semicarbazide ou tous les carbazides comme tous les dérivés des hydrazines.

Après avoir obtenu un précipitat, il faut le purifier et le cristalliser dans un milieu organique comme du chloroforme, benzène ou éther. Les cristaux obtenus ont été régénérés (hydrolysés) par un catalyseur acide, acide pyruvique (110 - 111), acide cétoglutarique (112). Les régénérats obtenus (aldéhydes et cétones), sont passés dans l'appareil de chromatographie en phase gazeuse en utilisant l'étalon interne, On peut distinguer aussi bien quantitativement que qualitativement les produits carbonylés initiaux.

STANLEY et ses collaborateurs ont utilisé le réactif de GIRARD pour séparer les produits carbonylés en utilisant l'échange d'ions de la résine pour séparer les produits carbonylés des huiles essentielles des agrumes (110).

Dans les ouvrages très anciens, on peut trouver l'utilisation de la chromatographie sur papier (97) de 2-4 dinitrophénylhydrazine et sur colonne.

d) LES ALCOOLS -

Les alcools volatils des tissus végétaux, ainsi que ceux des animaux, ont en général une formule entre C1 et C8 et se composent d'un atome jusqu'à 8 atomes de carbone avec les isomères nécessaires et les chaînes ramifiées et les carbones insaturés.

Dans la pomme, il y a des alcools libres et combinés, en grande partie sous forme de propanol.

Les alcools volatils de la pomme sont très variables. HEIGH (96) a trouvé les alcools méthylique, éthylique, isopropylique et propylique, isobutyrique et butyrique, amylique 2, méthylbutanol 1.

HEIGH (97) a trouvé dans l'air d'un stock de pommes, les constituants alcooliques suivants : éthanol, méthanol, isopropanol 2, méthylpropane 1 ol, D - 2, méthyle butane 1 ol, alcool amylique.

POWER (98), dans les matières volatiles des tissus de pommes, a trouvé du méthanol et de l'éthanol.

.../...

HENZE (99) a trouvé du méthanol, éthanol, isopropanol et butanol, alcool amylique et hexanol.

MEHLITZ (100) a trouvé les constituants suivants : méthanol, éthanol et propanol, isobutanol et butanol, alcool amylique, alcool isooctylique, alcool actylique, alcool benzylique, alcool cyclohexylique.

Les travaux ont été effectués par précipitation et cristallisation des alcools sous forme de 3-5 dinitrobenzoate et ils ont été chromatographiés sur papier.

e) LES ESTERS -

- par chromatographie sur papier ;

HADER a trouvé comme esters volatils des jus de pomme : les esters d'alcool amylique et les esters d'acide valérianique.

MEIGH (95 - 96 - 97) a trouvé les esters d'alcool éthylique, méthylique et les acides formique, acétique, propionique, butyrique, valérianique, caprique, caprilique estérifiés.

- S O M M A I R E -

CHAPITRE III

2° Partie

Indice d'arôme des jus.

I - Introduction.

II - Définition.

III - Partie expérimentale

1 - Méthodologie générale,
2 - Dosage des alcools,
3 - Réactifs,
4 - Matériels,
5 - Technique expérimentale,
6 - Interprétation des résultats.

IV - Résultats expérimentaux :

1 - Etude de la durée de diffusion,
2 - L'indice d'arôme des jus et ses variations,

V - Indice d'arôme par acétaldéhyde :

1 - Matériels et réactifs :
a) Matériels,
b) Réactifs.
2 - Technique expérimentale,
3 - Interprétation des résultats,
4 - Résultats expérimentaux.

INDICE D'AROME DES POMMES ET DES JUS DE POMME

I - INTRODUCTION -

Le degré de maturation du fruit est un des caractères qui retentit sur sa teneur en arôme, en vitamines, en sucres, et en autres matières le constituant.

Plus un fruit est mûr, plus le pourcentage des matières volatiles augmente. Le pourcentage des autres matières, comme les glucides, les protides, etc... augmente également, tandis que le taux en vitamines, surtout la vitamine C, diminue (129). Lorsqu'un fruit est conservé longtemps à la température ambiante (20° environ), les pourcentages diminuent car les cellules des fruits utilisent des matières nutritives, et c'est pour cette raison que l'on aperçoit, après quelque temps de maturation, des " rides " autour du fruit. Connaître le degré de maturation d'un fruit est donc très important, tant pour les industriels et les agriculteurs que pour les marchands. La pomme très mûre, par exemple, ne convient pas pour les industries de jus et de confitures, de même que la pomme verte qui contient des quantités assez importantes d'amidon et de pectines ce qui donne un goût très désagréable.

Le degré de maturation d'un fruit (pomme) peut être représenté par une courbe ellipsoïdique du pourcentage de l'arôme d'un côté, et des vitamines, C par exemple, de l'autre, comme l'indique la formule suivante :

$$\frac{X^2}{a^2} + \frac{Y^2}{b^2} = 1$$

a = 1/2 longeur d'axe
b = 1/2 largeur d'axe
X = l'axe des abcisses (vitamine C de pomme)
Y = l'axe des ordonnées (l'arôme de pomme)

Le fruit ne doit être ni trop mûr, ni trop cru. On peut évaluer le degré de maturation par les méthodes suivantes :

1) Mesure de la teneur en amidon ;
2) Couleur des pépins ;
3) Dimension du fruit ;
4) Apparition des pores cutanés.

Nous estimons que la meilleure méthode pour cette évaluation est l'utilisation de l'indice d'arôme du fruit car nous avons établi une relation entre l'indice

.../...

d'arôme du fruit et son degré de maturation.

II - INDICE D'AROME : DEFINITION -

Le nombre de milligrammes de matières volatiles qui existent dans un litre de jus s'appelle " l'indice d'arôme " de ce jus.

Par la mesure de l'indice d'arôme, on peut suivre les variations des composés aromatiques d'un fruit en fonction de sa maturation, de l' " âge " du jus et des traitements auxquels il a été soumis.

Les matières aromatiques des fruits appartiennent aux groupes chimiques suivants :

1) Les alcools,
2) Les acides,
3) Les aldéhydes,
4) Les cétones,
5) Les esters,

tous ces corps étant en général volatils à la température ambiante.

Les variations du taux des alcools qui résultent des activités des germes de la fermentation au cours de la conservation du jus, perturbent la détermination de l'indice d'arôme. C'est pourquoi, on conseille de conserver le jus d'un fruit après stérilisation complète, soit par le procédé de pasteurisation, soit par le procédé de BOHI ou réfrigération après pasteurisation à température assez basse (130).

III - PARTIE EXPERIMENTALE -

Nous avons mis au point une méthode de mesure de l'indice d'arôme par microdiffusion. Cette méthode, simple et rapide, permet de doser les substances volatiles, ou susceptibles de donner naissance à un produit volatil après traitement chimique, contenues dans le jus de fruit.

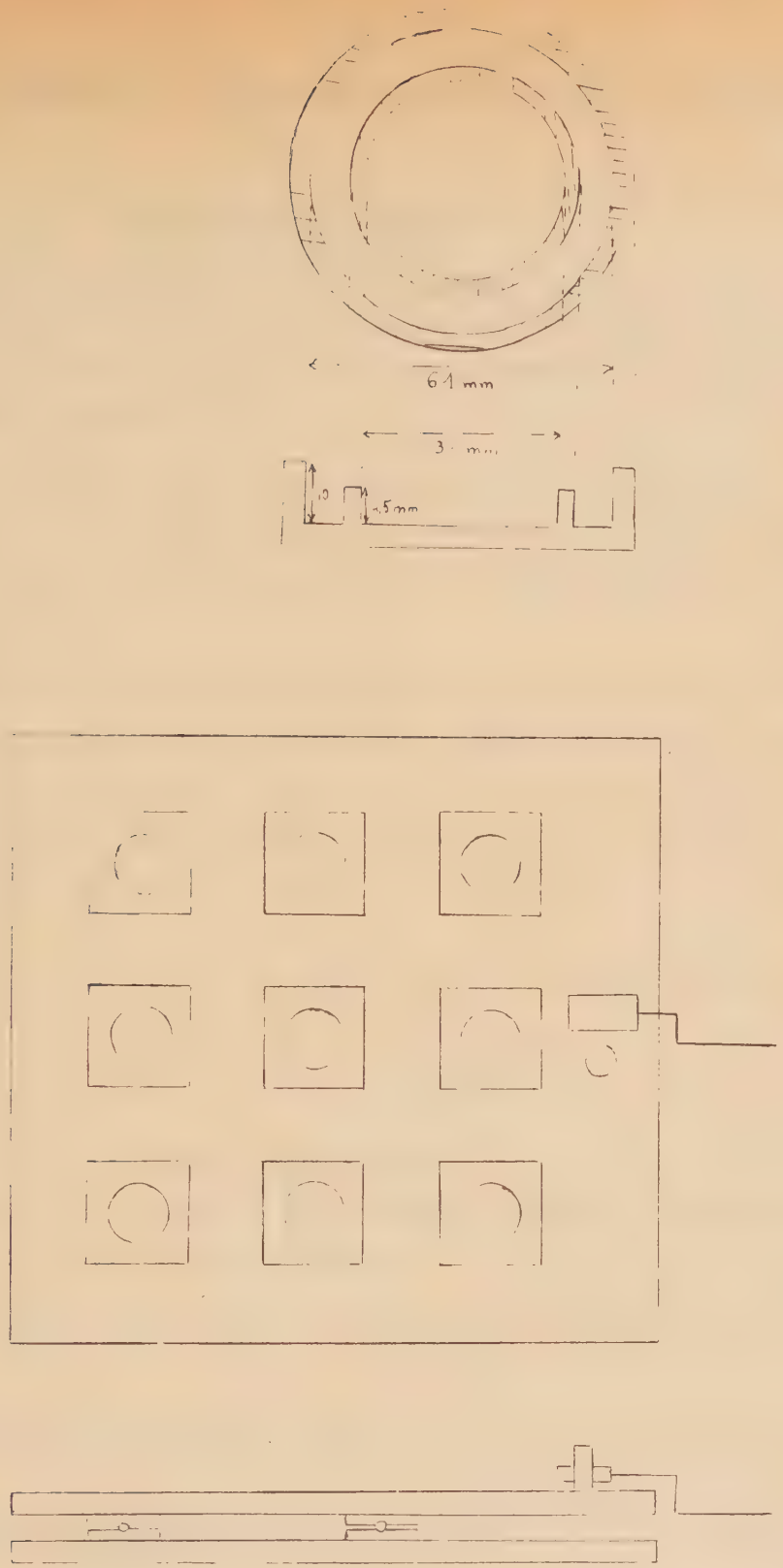
Nous utilisons à cet effet des unités standard n° 1 de Conway. L'unité, en verre pyrex, ressemble à une boîte de Pétri ; elle possède des dimensions bien définies (voir schéma n° 1).

Le corps volatil à doser diffuse du compartiment extérieur vers le compartiment intérieur où il est absorbé par un réactif approprié.

Les avantages du dosage par microdiffusion sont les suivants :

1) Elimination des méthodes longues et inexactes de distillation ;

.../...



SCHEMA Nº 1

2) Possibilité d'effectuer des dosages précis sur une quantité minime de produit.

1° - Méthodologie générale -

Il convient d'avoir des unités lavées avec soin. Après lavage à l'eau chaude, elles sont immergées pendant 24 heures dans une solution sulfochromique qui détruit d'éventuelles matières organiques restantes. Elles sont alors rincées à l'eau du robinet puis à l'eau distillée.

Les réactifs sont mesurés avec précision et distribués entre les compartiments de l'unité (cf. techniques). Au cours de la réaction chimique et de la diffusion, l'unité doit être soigneusement fermée ; son couvercle est luté avec de la vaseline propre.

La vitesse de diffusion et d'absorption du produit dosé varie en fonction du temps. Elle dépend aussi de certains facteurs physico-chimiques (température, pH, composition du milieu de diffusion). Un fait important est à noter : au bout d'un temps défini, la quantité relative du produit diffusé ne dépend pas de sa concentration initiale. Pour contrôler ce taux de diffusion, il est possible, comme nous l'avons fait :

- soit de tracer la courbe quantité de produit diffusé en fonction du temps dans des conditions expérimentales bien définies,
- soit d'utiliser des solutions étalons.

2° - Dosage des alcools -

Méthode de WINNECK en 1942, NALAN et CONWAY en 1948 (130) pour le dosage d'alcool du sang, que nous avons modifiée.

Les alcools volatils et les matières carbonylées sont oxydés jusqu'au stade d'acide :

$$3\ R\ CH_2O\ H + 4\ SO_4\ H_2 + Cr_2\ O_7\ K_2 \longrightarrow 3\ R\ COO\ H + SO_4\ K_2 + (SO_4)_3\ Cr_2 + 7\ H_2\ O$$

$$3\ R\ CHO + Cr_2\ O_7\ K_2 + 4\ SO_4\ H_2 \longrightarrow 3\ RCOO\ H + SO_4\ K_2 + (SO_4)_3\ Cr2 + 4\ H_2\ O$$

Les acides volatils sont absorbés par une solution sulfochromique dont l'excès est dosé par l'hyposulfite de sodium en présence de IK.

.../...

3° - Réactifs -

a) Solution sulfochromique : 0,03 N, 734 ml d'eau distillée + 266 ml d'acide sulfurique concentré + 1,47 g. de bichromate de potassium. Il faut la titrer avec une solution réductible.

b) Solution de carbonate de potassium saturée : préparée en chauffant, puis en refroidissant.

c) Solution de iodure de potassium 20 %.

d) Solution d'hyposulfite de sodium N/10 ; il faut la titrer avec une solution d'iode fraîchement préparée.

e) Solution-témoin d'alcool éthylique (1 gramme par litre).

4° - Matériels -

1) Pipette de 1 ml.
2) Microburette de 2 ml.
3) Micropipette graduée de 0,1 ml.
4) Unité n° 1 de Conway
5) Agitateur électrique.

5° - Technique expérimentale -

1°) Dans la chambre intérieure des unités de Conway, on verse 1 ml de la solution du mélange sulfochromique 0,03 mole.

2°) Dans la chambre extérieure, on verse 1 ml de la solution $CO_3\ K_2$, carbonate de potassium saturé.

3°) On ferme très bien les unités avec une fermeture bien graissée.

4°) On ajoute 0,2 ml de jus à chaque unité, dans la chambre extérieure (très soigneusement).

5°) On agite un peu, soigneusement et horizontalement.

6°) On laisse 3 heures en repos. Pendant ce temps, les matières aromatiques dégagées par la solution $CO_3\ K_2$ sont absorbées par le mélange sulfochromique.

7°) On ouvre toutes les unités de Conway et on ajoute à chaque unité (partie intérieure) 1 ml de la solution iodure de potassium :

$$6\ SO_4\ H_2 + 6\ IK + Cr_2O_7\ K_2 \longrightarrow 4\ SO_4\ K_2 + 2\ (SO_4)_3 Cr_2 + 3\ I_2 + 6\ H_2\ O$$

.../...

8°) L'excès de bichromate de potassium a été réduit par l'iodure de potassium et l'iode se dégage.

9°) On titre l'excès d'iode avec une solution d'hyposulfite de sodium N/10 en présence d'empois d'amidon = A.

10°) On fait la même chose que précédemment, mais à la place du produit, on ajoute 0,2 ml d'eau distillée ; le nombre de ml d'hyposulfite de sodium utilisé est B.

6° - Interprétation des résultats -

$$3\ R\ CH_2\ OH + Cr_2O_7\ K_2 + 3\ SO_4\ H_2 \longrightarrow 3\ R\ COOH + 2(SO_4)_3\ Cr_2 + SO_4\ K_2 + 3\ H_2O$$

Une molécule-gramme de bichromate de potassium peut neutraliser 3 molécules d'alcool éthylique, ce qui est égal à 46 x 3 g. d'alcool.

A cc de bichromate 0,03 N égal à :

$$\frac{3 \times 46 \times 3 \times A}{100 \times 1000 \times 6} = \frac{69\ A}{100,000}$$

A = la différence entre le bichromate titré à la fin de la titration, et celui qu'on a versé.

B - A = le nombre de ml. d'hyposulfite consommé pour neutraliser les matières alcooliques qui existent dans 0,2 ml. de jus, par l'éthanol.

$$\frac{(B - A) \times \overset{23}{\cancel{46}} \times 106 \times \cancel{1000}}{0,2 \times 1000} = (B - A)\ 230,$$ le nombre de mg. de matières alcooliques qui existent dans un litre de notre produit.

Comme la solution 1g/l. d'alcool éthylique est la solution témoin, 1 mg. d'alcool éthylique diffusé montre un chiffre inférieur à 1 mg. (a) ; en effet, la proportion $\frac{a}{1}$ = a mg., s'appelle le pourcentage de diffusion. A la fin de chaque essai, on multiplie le chiffre obtenu par ce pourcentage.

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

1° - Etude de la durée et de la vitesse de diffusion -

Pour étudier la vitesse de diffusion, nous avons utilisé une solution d'1 g. par litre d'alcool éthylique dans de l'eau distillée.

On travaille dans les mêmes conditions que précédemment. Durée minimum de diffusion 15 minutes et maximum 3 heures. On dose toutes les 15 minutes l'alcool

.../...

diffusé dans les différentes unités. Le résultat est consigné dans le tableau et le graphique n° 2.

Conclusion :

Au début de l'expérience, la vitesse de diffusion a augmenté rapidement. Au fur et à mesure elle diminue jusqu'à ce qu'elle arrive à une ligne plus ou moins horizontale et fixe.

Le pourcentage de diffusion, à la fin de sa durée, est 70 %.

Le temps a été de 2 h. 1/2.

2° - Indice d'arôme de jus et ses variations -

Nous avons dosé l'indice d'arôme de jus de pomme naturel et réfrigéré, pasteurisé à 73°C, dépectinisé et pasteurisé.

Ces dosages sont consignés dans le tableau n° 3.

Notre dosage a duré environ un an pour le jus dépectinisé et 3 mois pour les autres.

Conclusion :

En comparant l'indice d'arôme de ces différents jus, on montre que le maximum d'indice d'arôme, par l'alcool éthylique, du jus qui a subi des traitements thermique et enzymatique est 517 mg. de matières alcooliques volatiles dans un litre de jus, et le minimum 395 mg/lit. Tandis que dans le jus fraîchement préparé et réfrigéré, le maximum est 295 mg. et le minimum 230 mg/lit., et dans le jus fraîchement préparé et pasteurisé, le maximum est 323 mg. et le minimum 287 mg/lit.

Dans le jus qui a subi les traitements enzymatique (dépectinisation) et thermique, le nombre de mg/lit. des alcools volatils est très élevé par rapport à celui des jus qui n'ont subi aucun de ces traitements.

Cette augmentation du nombre de mg/lit. des alcools volatils nous paraît liée aux traitements enzymatique ou thermique que le jus a subis.

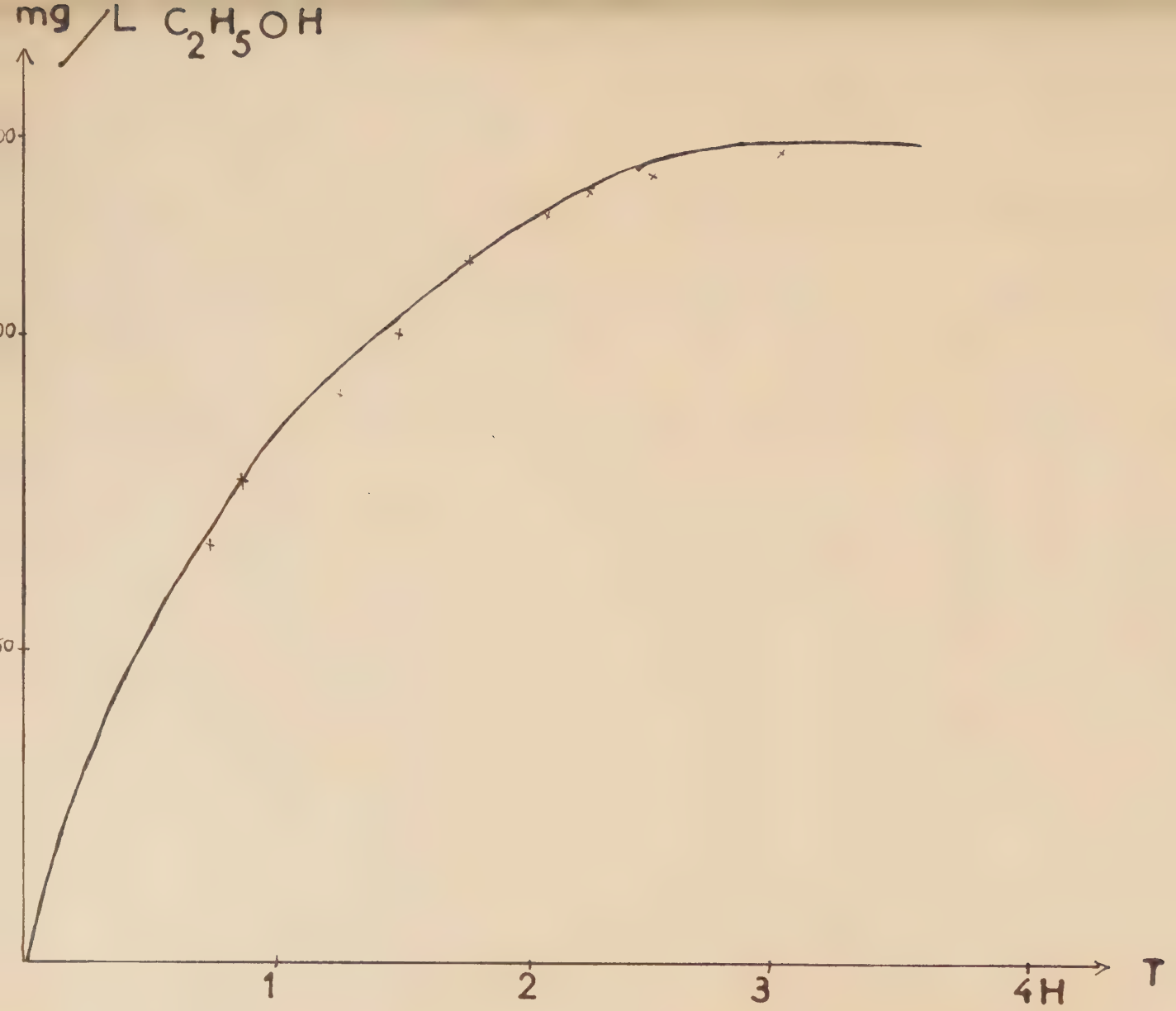
Cependant, au cours de la conservation du jus, l'indice d'arôme n'est utilisable que si toute fermentation est supprimée.

.../...

Table du temps de diffusion de notre échantillon
Etalon: Alcool éthylique 1g/lit.

- Tableau n° 2 -

N°	Temps mn	Chiffres de burette	mg/litre d'alcool
1	15	0,15	167
2	30	0,23	264
3	45	0,30	345
4	60	0,38	437
5	75	0,40	460
6	90	0,47	504
7	105	0,50	578
8	120	0,53	609
9	135	0,56	642
10	150	0,58	662
11	165	0,62	694
12	180	0,62	694
13	195	0,62	694



no. 2

- Tableau n° 3 -

Jus ayant subi des traitements enzymatiques				Jus pasteurisé à 73 °				Jus réfrigéré			
N°	Date	Hypo-sulfite con-sommé	mg alc./ lit.	N°	Date	Hypo-sulfite con-sommé	mg alc./ lit.	N°	Date	Hypo-sulfite con-sommé	mg alc./ lit.
1	6.4.64	0,40	480	1	26.1.65	0,25	287	1	26.1.65	0,20	230
2	13.4.64	0,36	418	2	5.2.65	0,25	287	2	5.2.65	0,20	230
3	15.4.64	0,40	480	3	6.2.65	0,25	287	3	6.2.65	0,25	295
4	16.4.64	0,38	464	4	5.3.65	0,25	287	4	7.2.65	0,25	295
5	21.4.64	0,40	480	5	9.3.65	0,27	323	5	5.3.65	0,20	230
6	17.4.64	0,37	441	6	14.3.65	0,26	312	6	9.3.65	0,25	287
7	26.4.64	0,35	395	7	15.3.65	0,27	323	7	10.3.65	0,21	241
8	29.4.64	0,37	441	8	16.3.65	0,25	287	8	11.3.65	0,21	241
9	2.5.64	0,36	418	9	17.3.65	0,25 5	303	9	14.3.65	0,20	253
10	11.5.64	0,35	402	10	18.3.65	0,25	285	10	15.3.65	0,22	253
11	12.5.64	0,35	402	11	19.3.65	0,26	312	11	16.3.65	0,25	285
12	26.7.64	0,45	511	12	20.3.65	0,255	290				
13	16.9.64	0,40	480								
14	18.9.64	0,40	480								
15	23.9.64	0,40	480								
16	5.3.65	0,38	464								
17	9.3.65	0,40	480								

V - L'INDICE D'AROME DES ALDEHYDES ET CETONES PAR L'ALDEHYDE ACETIQUE -

Nous avons modifié la méthode employée par HIN et SCHICK en 1950, pour l'acétaldéhyde sanguin (131).

Les aldéhydes et les cétones volatils sont absorbés par une solution de chlorhydrate de semicarbazide dans le tampon phosphaté.

Le semicarbazone formé est dosé par spectrophatométrie

D. O = 224

1° - Matériels et réactifs -

a) Matériels :

1 - Unité n° 1 Conway
2 - Pipette 1 ml.
3 - Pipette graduée de 2 ml.
4 - Agitateur.

b) Réactifs :

1 - Solution de chlorhydrate de semicarbazide, 0,0067 mole, dans tampon phosphaté à pH = 7 (0,07 mole $PO_4 H_2 Na$ et 0,14 mole $PO_4 H Na_2$).

2 - Solution d'acide sulfurique 2/3 N.

3 - Solution de tungustate de sodium 10 %.

Le tungustate augmente la vitesse de diffusion des aldéhydes et des cétones volatils :

$$NH_2 - CO - NH - NH_2 - CLH + \overset{\text{Aldéhydes}}{CHO\ R} \longrightarrow R - \underset{\text{Semicarbazone}}{C\ (H) = N - NH - CO - NH_2}$$

$$NH_2 - CO - NH - NH_2 - CLH + \overset{\text{Cétones}}{CO\ R_{R'}} \longrightarrow R - C_{R'} = N - NH - CO - NH_2$$

La solution de référence est la solution de chlorhydrate de semicarbazide.

2° - Technique expérimentale -

Dans une unité de Conway, on pipette :

1) Dans la chambre centrale 1ml de la solution de semicarbazide ;
2) Dans la cavité périphérique, 0,5 ml. de la solution d'acide sulfurique,

.../...

2/3 normal et 0,5 ml. de tungustate de sodium ;

0,5 ml. de notre jus sont introduits rapidement dans le compartiment extérieur. On agite pendant 1 h. 1/2. On ouvre et on dilue la solution de la chambre centrale dans 4^{cc} d'eau distillée.

La densité optique est mesurée à $\lambda = 224$ mμ, en utilisant comme référence la solution de semicarbazide à la même dilution.

On lit sur la courbe d'étalonnage le pourcentage des aldéhydes et cétones volatils en mg/lit. de jus.

3° - Interprétation des résultats -

Courbe d'étalonnage : Dans les conditions expérimentales décrites plus haut, on dose des quantités connues de substances de référence : aldéhyde éthylique de 15,6 mg/lit. à 156 mg/lit. dans 10 échantillons. Le tableau n° 4 et le graphique n° 3 montrent que la relation entre la concentration et le spectrophatomètre reste plus ou moins linéaire. En portant la solution inconnue dans un spectrophatomètre, on peut déterminer sa concentration de semicarbazone.

4° - Résultats expérimentaux -

a) Etude de la vitesse de diffusion et rôle de l'agitation :

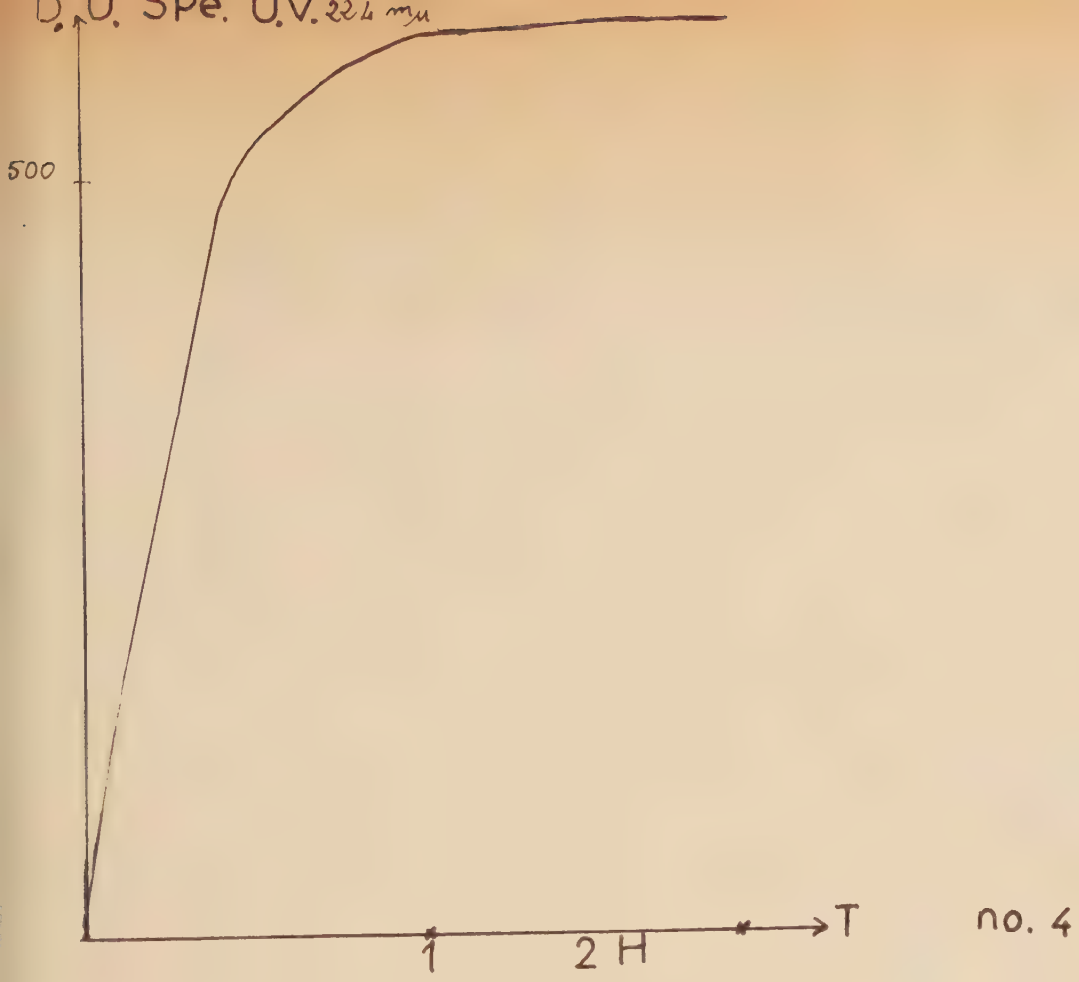
Nous avons étudié la vitesse de diffusion avec une solution de 3,8 mg/ml. d'acétaldéhyde.

Les conditions expérimentales sont décrites précédemment. Le minimum de la durée d'agitation est 15 minutes, et le maximum 120 minutes. On dose toutes les 15 minutes. Le résultat obtenu est consigné dans le tableau n° 5 et le graphique n° 4. On montre que la vitesse de diffusion dépend de la durée d'agitation. Au début, elle augmente rapidement, et après 75 minutes d'agitation, la diffusion est à peu près nulle.

b) Etude de l'indice de l'arôme du jus et de ses variations :

Le tableau n° 6 montre que l'indice d'arôme du jus pasteurisé est plus élevé que celui du jus réfrigéré et moins élevé que celui du jus dépectinisé. Cet indice, chez le jus réfrigéré, varie entre 17 et 29 mg/lit., chez le jus pasteurisé entre 27 et 30 mg/lit. et chez le jus dépectinisé, jus de pomme d'usine, entre 75 et 85 mg/litre. Cet indice montre que les matières volatiles du jus de pomme, pendant la durée des traitements thermique et enzymatique, augmentent. En effet, l'arôme qu'on obtient d'un jus n'est pas le même que celui du fruit naturel.

.../...



no. 4

no 3

Courbe d'étalonnage

Courbe d'étalonnage de mg. d'acétaldéhyde par litre

- Tableau n° 4 -

N°	mg CH_3CHO par litre	Spectre U.V.
1	15,6	0
2	31,2	0,275
3	46,8	0,400
4	62,4	0,450
5	78,0	0,480
6	93,6	0,54

Etude de la durée de diffusion

- Tableau n° 5 -

N°	Durée mn	Spectre U.V.	N°	Temps diffusé	Spectre U.V.
1	15	0,28	6	90 '	0,70
2	30	0,51	8	105 '	0,71
3	45	0,605	9	120 '	0,71
4	60	0,67			
5	75	0,68			

Dose des aldéhydes et cétones par acétaldéhyde par litre

- Tableau n° 6 -

N°	Date	Pasteurisé à 73°		Réfrigéré		Jus d'usine	
		Spectre U.V.	mg/lit. CH_3CHO	Spectre U.V.	mg/lit. CH_3CHO	Spectre U.V.	mg/lit. CH_3CHO
1	6.5.65	0,25	27	0,21	17	0,52	85
2	7.5.65	0,28	30	0,24	23	0,52	85
3	12.5.65	0,26	29	0,23	24	0,50	80
4	13.5.65	0,27	30	0,26	29	0,48	75
5	14.5.65	0,26	29	0,25	27	0,49	77

- SOMMAIRE -

CHAPITRE III

3° Partie

Extraction de l'arôme et identification des composants

I - Obtention de l'arôme :

1 - A partir du concentré,

2 - A partir d'un jus de fruit,

A) Distillation de l'arôme,

a) Distillation de l'arôme d'un jus de pomme,

b) Extraction d'arôme d'une variété de pomme,

B) Extraction aux solvants :

a) A partir des distillats,

α - Agitation

β - Extraction

b) Extraction à partir d'un arôme aqueux industriel.

II - Extraction d'arôme de différents jus :

1 - Jus de pomme Pampryl,

2 - Jus de pomme Eva.

III - Extraction d'arôme de différentes variétés de pommes :

1 - Variété Golden Delicious,

2 - Variété Starking,

3 - Variété Starty,

4 - Variété Carven.

IV - Identification des groupements fonctionnels :

1 - Les alcools,

2 - Tests des composés carbonylés

3 - Tests des esters et des acides.

V - Quelques caractères physico-chimiques de l'arôme.

VI - Séparation et identification chromatographiques :

A - Théorie,

1 - Introduction,

2 - Chromatographie en phase gazeuse,

a) Théorie des plateaux,

b) Théorie cinétique.

3 - Facteurs modifiant l'efficacité des colonnes,

4 - La phase liquide,

5 - Le gaz vecteur,

6 - Le support,

7 - Chromatographie gaz solide,

8 - Chromatographie avec la colonne capillaire.

B - Pratique :

1 - Chromatographie en phase gazeuse en isotherme,

a) Introduction,

b) Conditions expérimentales

- Choix de la température de la colonne,

- Choix de débit

- Choix de la sensibilité des filaments.

c) Méthode

- Etude qualitative

- Etude quantitative

d) Résultats

- Réoplex

- Carbowax

e) Conclusion.

2 - Chromatographie en phase gazeuse en programmation de la température :

a) Généralité,

b) Identificatioh des produits.

VII - Partie expérimentale :d' acides volatils des arômes de pomme.

VIII - Chromatographie sur couche mince des matières carbonylées d'arôme de pomme :

1 - Définition,

2 - Méthodologie générale,

3 - Matériels,

4 - Méthodes,

5 - Interprétation des résultats,

6 - Conclusions.

IX - Influence des différents facteurs sur la composition de l'arôme :

1 - Influence du solvant,

2 - Influence de la durée d'extraction,

3 - Influence des différentes variétés de pommes.

X - Conclusions générales.

EXTRACTION DE L'AROME ET IDENTIFICATION DES COMPOSANTS

I - OBTENTION DE L'AROME -

1 - A partir du concentré :

Pour extraire l'arôme d'un concentré de jus de fruit, nous avons employé une méthode continue ; le dissolvant amène peu à peu l'arôme du concentré dans le ballon qui chauffe, soit dans un chauffe-ballon, soit dans un bain-marie à une température constante (qui dépend du point d'ébullition du produit).

A la fin de l'expérience, en faisant évaporer le solvant, nous pouvons avoir l'arôme du concentré de jus avec une très faible quantité de solvant.

Le temps de l'extraction est limité, car plus il est long, plus la perte de matière aromatique est grande. (schéma n° 2)

2 - A partir d'un jus de fruit :

L'arôme d'un fruit est une matière volatile qui se compose de 2 parties : liposoluble et hydrosoluble. Une très petite quantité de la partie liposoluble est entraînable par la vapeur d'eau. C'est pour ceci que nous pouvons faire évaporer un jus de fruit et récupérer l'arôme de ce jus dans le distillat. Nos expériences, par les caractères calorimétriques des dérivés aromatiques du jus (alcools, aldéhydes, cétones, acides, esters) montrent que plus de 90 % de l'arôme d'un jus sont entraînables par la vapeur d'eau dans 1/5 du volume initial du jus. C'est pour cette raison que nous avons utilisé 1/5 seulement du distillat.

Notre travail s'effectue en 2 temps :

A) Distillation d'arôme d'un jus de fruit ;

B) Extraction de ce distillat aux solvants (concentré d'arôme).

A - DISTILLATION D'AROME -

a) Distillation de l'arôme d'un jus de pomme :

Nous avons utilisé le procédé de distillation sous vide avec 2 pièges de carboglace dans l'alcool éthylique pour empêcher une perte de matières volatiles. Le volume du distillat obtenu est environ 1/5 du volume du jus initial, plus une très petite quantité de matières volatiles recueillie dans les pièges. Schéma n° 3.
Le jus de pomme à distiller a été saturé au préalable avec du $SO_4 Na_2$ pour faciliter l'entraînement. La pression du milieu est d'environ 25 - 75 mm. de Hg et le point

.../...

d'ébullition est d'environ 30-40°C.

Nos travaux ne sont pas faits à l'abri de la lumière et de l'oxygène de l'air, car ces jus ont déjà subi des traitements tant enzymatique que thermique s'étant fait au contact direct de la lumière et de l'oxygène de l'air. En effet, s'il fallait avoir une oxydation d'arôme, nous l'aurions déjà eue.

b) Extraction d'arôme d'une variété de pomme :

Etant donné la fragilité de l'arôme, l'extraction devrait s'effectuer à l'abri de l'air et de la lumière. Ces deux conditions étant pratiquement impossibles dans les opérations de coupage, broyage, pressage, il faut travailler avec beaucoup de prudence.

Nous pressons les pommes dans un appareil Mixer de Peugeot, nous mélangeons pulpe et jus, puis, comme il s'agit de distinguer l'arôme du fruit complet, nous ajoutons 1/4 du poids du fruit d'eau distillée. Pour éviter la perte de matières volatiles et empêcher que l'arôme prenne le goût et l'odeur de cuisson, nous avons utilisé un appareil d'entraînement à la vapeur d'eau, et sous vide . Schéma n°4.

Le volume du distillat obtenu a été 1/5 du volume du produit initial.

B - EXTRACTION AUX SOLVANTS -

a) A partir des distillats :

Pour l'extraction d'arôme, nous avons utilisé des dissolvants volatils comme l'éther éthylique, le pentane, l'isopentane, le chlorure d'éthylène, le chlorure de méthyle, etc...

Pour utiliser des dissolvants volatils, nous avons d'abord saturé le distillat avec du $SO_4 Na_2$ et ensuite nous avons utilisé l'extraction liquide avec une différence de densité.

Les différentes densités de produit incitent à avoir 2 phases (aqueuse et solvante). Schéma n° 5.

Nos travaux ont été effectués de 2 façons :

α) Agitation du concentré d'arôme avec les dissolvants pendant 2 heures. L'agitateur électrique a une agitation de 40 tours/minute. A la fin de l'agitation, nous versons nos produits dans une ampoule à décanter et après 2 heures de repos, nous avons séparé les 2 phases, aqueuse et dissolvante.

β) Extraction aux solvants : Comme notre procédé est continu, l'entraînement de l'arôme avec le solvant est continu. Le solvant dissout le produit puis

.../...

le ramène dans un ballon ; le solvant s'évapore et ceci jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de produit à entraîner. (schéma n° 5)

Au distillat obtenu, on a mélangé du SO_4 Na_2 anhydre jusqu'à saturation. Ensuite, nous avons utilisé le mélange étheropentane comme dissolvant volatil et nous l'avons extrait, d'une façon continue, pendant 12 heures. A la fin, nous avons obtenu une solution un peu jaune d'arôme dans 2/3 d'éther et 1/3 de pentane.

Le distillat obtenu a été déshydraté par SO_4 Na_2 et SO_4 Mg anhydre et sec. On le laisse reposer pendant la nuit et le lendemain, on filtre, le dissolvant est évaporé et l'arôme obtenu est une goutte jaune au fond du ballon.

b) - Extraction à partir d'un arôme d'usine :

Pour extraire l'arôme d'un concentré d'un jus de fruit et d'un concentré aqueux d'arôme d'usine (celui qu'on récupère pendant les traitements thermiques par exemple : pasteurisation), nous avons effectué seulement la partie d'extraction aux solvants. Nous avons saturé l'arôme aqueux et le concentré du jus avec SO_4 Na_2 pour provoquer un déséquilibre entre les 2 solvants, l'eau et le dissolvant organique.

Nous avons extrait le saturat avec un solvant (éther 2/3, pentane 1/3). La solution extraite obtenue a été déshydratée par SO_4 Na_2 anhydre et filtrée. Après évaporation du solvant, il reste l'arôme.

II - EXTRACTION D'AROME DES DIFFERENTS JUS -

1 - Jus de pomme Pampryl (jus commercial) :

J'ai distillé l'arôme de 5 litres de jus de pomme Pampryl dans un appareil distillateur sous vide. Le point d'ébullition du produit a été 38°C et la pression à l'intérieur du ballon 44 mm. de Hg. J'ai continué à évaporer jusqu'à 1/5 du volume initial (1.000cc). En effet, nous avons apporté tout l'arôme qui existe dans le milieu, aussi bien l'arôme hydrosoluble que l'arôme liposoluble. Nous avons utilisé, à la fin de l'essai, la méthode d'indice d'arôme que nous avons expliqué plus haut. Dans ces conditions de travail, sous l'influence de l'oxygène atmosphérique et de la lumière, il y a oxydation d'arôme de pomme, mais les traitements thermique et enzymatique subis par le jus ont influencé l'arôme du produit. Lorsque j'ai obtenu un litre de distillat, je l'ai extrait par le solvant pentane - éther sulfurique (1/3 et 2/3) car le pentane est un solvant polaire et l'éther est un solvant apolaire. On peut pratiquer l'extraction aussi bien avec les produits polaires qu'avec les produits apolaires. De plus, le pentane a un caractère hydro-

.../...

phobe, tandis que l'éther est un solvant hydrophile et absorbe jusqu'à 20 % du volume initial d'eau. Après 24 heures d'extraction, nous avons obtenu un extrait jaune, très peu coloré. J'ai ajouté 10 g. de SO_4 Na_2 anhydre et sec pour chasser l'eau et j'ai filtré. Après 24 heures de repos, le filtrat a été évaporé. Nous avons obtenu 316 mg. d'arôme.

2 - Jus de pomme Eva :

Nous avons utilisé le jus de pomme d'usine Eva avec les mêmes appareils que précédemment. Seule, la condition de travail a changé et a été la suivante : le point d'ébullition 34° et la pression à l'intérieur de l'appareil 38 mm. de Hg.

Le jus initial a été de 3 litres et l'arôme que nous avons obtenu a été 21,8 mg.

III - EXTRACTION D'AROME DES DIFFERENTES VARIETES DE POMMES -

1 - Variété Golden Delicious :

Nous avons travaillé avec 2 kg. 500 de pommes. Nous les avons coupées et pressées dans un appareil Mixer Peugeot. Nous avons obtenu 1.380ml de jus. Nous en avons extrait l'arôme avec un appareil distillateur sous vide. La pression de l'intérieur de l'appareil a été 64 mm. de hg. et le point d'ébullition a été 41°C. Le distillat obtenu avait un volume de 360ml que nous avons extrait avec l'appareil à extraction suivant, chaque fois avec 60ml de distillat et 50ml d'éther sulfurique. L'extrait obtenu a été évaporé et nous avons séparé l'arôme de la pomme.

2 - Variété Starking :

Nous avons travaillé avec 2 kg. de pommes de cette variété. Le volume du jus obtenu a été 1.470ml et notre rendement de jus a été 0,735. Après pressage dans le Mixer, le jus obtenu a été distillé dans un appareil que nous avons déjà décrit et nous l'avons fait évaporer jusqu'à 1/5 du volume initial. Nous l'avons extrait avec de l'éther éthylique. Le résultat de cette extraction liquide a été le suivant : 100cc d'éther éthylique et la durée d'extraction : 12 heures.

Avant de faire l'extraction par l'éther, nous l'avons saturé avec du SO_4Na_2. L'extrait obtenu a subi un traitemeht de déshydratation avec 25 g. de SO_4 Na_2 et SO_4 Mg anhydre et sec. Nous l'avons laissé reposer pendant la nuit et le lendemain, nous avons filtré. Le filtrat a été évaporé jusqu'à ce que nous ayons obtenu un

.../...

liquide jaune d'un poids de 28,62 mg.

3 - Variété Starty :

On prend 3 kg. de pommes que l'on presse. Nous obtenons 1.210 ml de jus. Le rendement est très faible : $\frac{1.210}{3.000} = 0,403$

Nous avons mélangé les 2 parties, jus + pulpe + 750 ml d'eau distillée. Nous avons utilisé l'entraînement à la vapeur d'eau et sous vide pour empêcher le goût de cuisson. Nous avons obtenu 750 ml de distillat, le point d'ébullition 37° et la pression 31 mm. de Hg.

Au distillat obtenu, nous avons ajouté 10 g. de $SO_4\ Na_2$ pour le saturer et le déséquilibrer. On l'extrait avec de l'éther éthylique (250 ml) pendant 12 heures, et après évaporation par l'éther, l'arôme obtenu est de 218 mg. Il y a encore une grande partie de solvant.

4 - Variété Carven :

Nous prenons 2 kg. de pommes de la variété Carven. Après pressage, le jus pèse 1.150 ml. Le rendement est de $\frac{1.150}{2.000} = 0,575$. On l'ajoute à la pulpe avec 500 ml d'eau distillée.

Nous avons fait évaporer par entraînement à la vapeur d'eau. Lorsque le volume du distillat est arrivé à 500 ml, nous l'arrêtons. Nous avons ajouté au distillat 10 g. de $SO_4\ Na_2$, et après l'avoir laissé reposer pendant la nuit, nous l'avons extrait avec de l'éther éthylique. L'extrait obtenu a été sèché par $SO_4\ Na_2$ et $SO_4\ Mg$ anhydre. 12 heures de repos. On l'a filtré. Le filtrat obtenu a été évaporé jusqu'à ce que l'on obtienne un volume minimum d'éther.

L'arôme obtenu a été de 158 mg.

IV - IDENTIFICATION DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS -

Nous avons utilisé les méthodes suivantes pour distinguer les groupements fonctionnels de l'arôme de pomme qui peut contenir des groupements fonctionnels différents. Pour les distinguer et les connaître, on emploie des tests colorés.

1 - Les alcools -

Méthode de FEIGL et STARK (84) :

1 ml de benzène + 4 ml de la solution de vanadate de Na + quelques gouttes de notre solution d'arôme sont chauffés au bain-marie à 60°C pendant quelques minutes. La coloration gris bleu initiale se change en rouge montrant la présence d'alcools primaires, secondaires ou tertiaires.

.../...

2 - Tests des composés carbonylés -

Nous avons utilisé la méthode de WASICKY et KREBIDEN (85) : 1 partie de 2 % de la solution de 2-4 dinitrophénylhydrazine de ClH 2N + quelques gouttes de notre solution. Le précipité jaune prouve l'existence des aldéhydes et des cétones, ce qui est confirmé par la réaction colorée avec les bases de SCHIFF.

3 - Tests des esters et des acides -

Méthode FEYL 1956 (86) :

On condense la solution éthérée de notre produit dans une capsule et on ajoute la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine et une partie de la solution saturée de potasse alcoolique. On chauffe et on ajoute le moins possible de Hcl 0,5 N et du Cl_3 Fe ; la coloration violette montre l'ester.

Pour les acides, nous avons utilisé un réactif normal organique qui vire avec le pH.

Nous avons donc trouvé les fonctions des acides, des alcools, des cétones, des aldéhydes et des esters dans notre produit.

V - QUELQUES CARACTERES PHYSICO-CHIMIQUES D'AROME -

Pour distinguer les caractères physico-chimiques d'arôme, il fallait un arôme pur ; voilà pourquoi nous avons pris 2 litres d'arôme concentré aqueux de jus de pomme du 4 - 10 - 64 d'Eva avec les caractères physico-chimiques suivants :

pH : 4,1
Densité aqueuse : 0,9764 à 15°
Acidité : 44 g. d'acide acétique.

Nous l'avons saturé au sulfate de Na pour éviter l'intéraction de l'eau sur l'arôme. Nous avons extrait par le mélange éther-pentane (2/3 - 1/3).

A partir de ces 2 litres d'arôme concentré aqueux d'Eva, nous avons obtenu 10,950 g. d'arôme pur.

1 - Densité : 0,835 $\left\{ \begin{matrix} 20 \\ 20 \end{matrix} \right.$

2 - pH : 3,10

3 - Indice de réfraction : 378

4 - Indice d'aldéhyde : 9,9 % en aldéhyde acétique paroximation

5 - Indice de cétone : 25,6 % en acétone

6 - Indice d'alcool : 29,3 % en alcool éthylique par acétylation

.../...

7 - Acidité : 24,5 % en acide acétique

8 - Indice d'esters : 22,4 % en acétate d'éthyle

9 - Viscosité : 2,33

10 - Résistivité d'arôme est comme le tableau n° 7 et le graphique n° 5.

Point de fusion total - 52°C ; point de fusion commençant - 108°C ; dévitrification - 138°C.

Cet arôme est soluble dans l'éther éthylique, l'éther de pétrole, le pentane, benzène, alcool éthylique, alcool méthylique, acétone, dichlorure d'éthylène, dichlorure de méthyle, isopentane. Insoluble à la température normale, dans le chloroforme ; jusqu'à 5 volumes, soluble dans le tétrachlorure de carbone, soluble à l'état bouillant.

VI - SEPARATION ET IDENTIFICATION CHROMATOGRAPHIQUE -

A - THEORIE -

1 - Introduction :

Les techniques de l'analyse immédiate sont fondées sur les phénomènes physico-chimiques des produits comme l'adsorption, la précipitation, la cristallisation, l'extraction aux solvants et l'entraînement par la vapeur.

Il y a en outre quelques techniques sur microquantités, appelées techniques " microdosage " et " microanalyse ". Parmi elles, la chromatographie a pris une place de choix :(méthode seule ou combinée avec la spectrographie I.R., U.V. ou autre).

La méthode de la chromatographie est réalisée par migration dans un milieu poreux (phase stationnaire). La progression des matières est assurée par un flux continu d'un liquide (phase mobile) ou un gaz (chromatographie en phase gazeuse), à travers un solide ou un liquide imprégnant un support inerte.

.../...

Mesure de résistivité d'arôme de pomme

- Tableau n° 7 -

N°	mV	Tc	R	log R	N°	mV	Tc	R	log R	N°	mV	Tc	R	log R	N°	mV	Tc	R
1	75	-184	$0,6 \times 10^{7}$	6,78	26	42	-90	$5,6 \times 10^{4}$	4,75	49	0	0	$5,2 \times 10^{3}$	3,7				
2	70	-166	$5,4 \times 10^{6}$	6,73	27	42	-90	5×10^{4}	4,70									
3	68	-159	$5,4 \times 10^{6}$	6,73	28	36	-80	2×10^{4}	4,30									
4	67	-156	$5,2 \times 10^{6}$	6,72	29	35	-74	$1,4 \times 10^{4}$	4,15									
5	66	-153	$5,6 \times 10^{6}$	6,75	30	34	-72	$1,3 \times 10^{4}$	4,11									
6	65	-150	$5,4 \times 10^{6}$	6,73	31	34	-71	$1,2 \times 10^{4}$	4,10									
7	63	-145	5×10^{6}	6,70	32	33	-69	$1,1 \times 10^{4}$	4,05									
8	61	-138	$3,7 \times 10^{6}$	6,60	33	32	-67	1×10^{4}	4,00									
9	57	-127	5×10^{6}	6,70	34	31	0,65	1×10^{4}	4,00									
10	54	-120	2×10^{6}	6,48	35	30	-63	$0,95 \times 10^{4}$	3,99									
11	52	-115	$0,9 \times 10^{6}$	6,15	36	29	-60	$0,9 \times 10^{4}$	3,95									
12	51	-112	5×10^{5}	5,70	37	28	-58	$0,85 \times 10^{4}$	3,93									
13	49	-107	$2,5 \times 10^{5}$	5,40	38	27	-56	8×10^{3}	3,90									
14	48	-104	2×10^{5}	5,30	39	26	-54	$7,4 \times 10^{3}$	3,85									
15	47,5	-103	$1,9 \times 10^{5}$	5,28	40	25	-52	$7,6 \times 10^{3}$	3,83									
16	47	-102	$1,8 \times 10^{5}$	5,25	41	24	-50	$7,2 \times 10^{3}$	3,80									
17	46,5	-101	$1,5 \times 10^{5}$	5,25	42	23	-47	7×10^{3}	3,80									
18	46	-100	$1,4 \times 10^{5}$	5,15	43	22	-45	7×10^{3}	3,84									
19	45	- 99	$1,35 \times 10^{5}$	5,15	44	21	-43	$6,6 \times 10^{3}$	3,82									
20	45	- 99	$1,2 \times 10^{5}$	5,08	45	20	-41	$6,6 \times 10^{3}$	3,82									
21	44,5	- 95	1×10^{5}	5,00	44	19	-39	$6,4 \times 10^{3}$	3,80									
22	44	- 94	8×10^{4}	4,91	45	18	-37	$6,2 \times 10^{3}$	3,80									
23	43	- 92	7×10^{4}	4,85	46	16	-33	6×10^{3}	3,76									
24	42	- 90	$6,4 \times 10^{4}$	4,80	47	-95	-19	$5,6 \times 10^{3}$	3,75									
25	42	- 90	6×10^{4}	4,78	48	50	-10	$5,4 \times 10^{3}$	3,70									

2 - Chromatographie eh phase gazeuse :

Nous allons maintenant envisager principalement la chromatographie de partage gaz-liquide. La chromatographie (gaz-liquide) a été prévue par MARTIN et SYNGE en 1949. Elle a été appliquée en 1952 par JAMES et MARTIN (112-113), JAMES et PRIER en 1951 (128) et GRIMER et MULLER en 1951 (114).

Un appareil de chromatographie en phase gazeuse comporte une colonne de verre ou de métal, remplie d'une phase stationnaire répartie sur un support inerte constitué par une substance poreuse réduite en grains de dimension convenable.

A la rentrée dans la colonne, il y a introduction d'échantillon à analyser par les appareils convenables. L'ensemble de ce système est parcouru par un courant gazeux (H_2, He, N_2, etc...). Le courant gazeux est analysé par un dispositif physique (détecteur) donnant : catharomètre, balance à densité gazeuse, détecteur à flamme ou à ionisation. Les indications après amplification sont enregistrées en fonction du temps.

L'enregistreur donne généralement un pic ou une vague.

L'efficacité d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse est liée à l'ensemble des conditions techniques telles que la longueur et la dimension de la colonne, la nature de la granulométrie du support inerte, la quantité de la phase liquide imprégnant le support, la pression d'entrée et de sortie et le débit d'un gaz vecteur. La température du détecteur d'échantillon, celle de la cellule et principalement celle de la colonne, sont des facteurs très importants.

Il y a deux théories qu'on ne peut pas considérer l'une sans l'autre. La première est celle de MARTIN et SYNGE appelée " théorie des plateaux " ; la deuxième est une théorie cinétique.

a) Théorie des plateaux :

On peut comparer l'appareil à chromatographie en phase gazeuse à une colonne

.../...

à distillation fractionnée. Il est logique que la longueur de la colonne à chromatographie soit identique à celle de la colonne à distillation fractionnée. Lorsque la hauteur de colonne correspondant à un plateau théorique est élevée, l'efficacité de l'appareil est faible.

La phase stationnaire adsorbant le soluté, le gaz vecteur amène dans les différentes fractions les différents produits purs. Tant que le gaz contient un produit pur, son volume s'appelle " volume de rétention ".

Cette théorie nous permet d'interpréter la courbe représentative de la variation de la concentration d'un soluté dans le courant du gaz vecteur. Elle nous guide pour comparer l'efficacité entre les différentes colonnes (polaire, apolaire). Elle nous renseigne sur la meilleure condition de travail pour avoir un maximum d'efficacité.

b) Théorie cinétique :

Cette théorie est basée sur l'étude du phénomène physique qui régit le passage du courant de soluté passant dans la colonne.

Les mouvements du soluté dans la colonne sont indépendants :

1) Convection dans la phase fixe,
2) Diffusion moléculaire,
3) Echange de masse, à établir entre la phase fixe et la phase mobile.

3 - Facteurs modifiant l'efficacité des colonnes :

Ces facteurs consistent d'une part, en une phase liquide et gazeuse au support inerte, et d'autre part, en une différence de longueur et de diamètre du tube de la colonne, et de température de travail.

4 - La phase liquide :

La proportion de la phase liquide par rapport à la phase stationnaire est très importante. La quantité de phase liquide est un facteur qui intervient dans l'expression de la hauteur du plateau théorique d'une colonne. Une proportion trop importante de cette phase par rapport au support inerte donne une augmentation du phénomène de diffusion. D'autre part, une quantité trop faible rend la séparation impossible.

Au début, les expériences ont été effectuées sur une quantité très riche en phase liquide (30 - 40 g. de liquide pour 100 g. de support inerte). Actuellement, on estime que la phase stationnaire, relativement pauvre (2,5 à 5 g. de liquide pour

.../...

100 g. de support), donne la meilleure efficacité. En effet, cette phase ne doit être ni trop fluide, ni trop visqueuse, ne doit pas être entraînée par le courant gazeux et ne doit pas réagir chimiquement avec le soluté, et surtout, elle doit être stable à la température de l'expérience.

Le choix de la phase liquide dépend de la nature polaire ou apolaire des molécules à séparer.

5 - Le gaz vecteur :

Les théories cinétiques montrent que la nature de la phase mobile est très importante surtout du point de vue quantitatif et qualitatif. L'efficacité d'une colonne est en relation directe avec la vitesse du gaz qui la traverse. Pour une colonne donnée, la vitesse doit être constante pendant toute la traversée de la colonne. Ceci implique des pressions d'entrée et de sortie bien règlées permettant au détecteur de fonctionner avec une bonne sensibilité. Le gaz vecteur est de l'hydrogène ou He, gaz inerte, tandis que pour l'appareil à ionisation de flamme, le gaz vecteur est un mélange de CO_2 et N_2 ou l'air.

6 - le support :

Il est nécessaire d'avoir une quantité appréciable de phase liquide sur le support.

Les supports préconisés sont : terre d'infusoire, célite, quartz, sable, kieselguhr ...

La dimension des graines est très importante. Il est évident que le diamètre des graines entre dans le calcul du plateau théorique.

La longueur de la colonne varie entre 1 et 2 mètres, la largeur est de 0,5 cm. Le solvant utilisable dans les colonnes se compose de matières peu volatiles qui entourent chaque grain de support d'une fine pellicule.

.../...

7 - Chromatographie gaz-solide :

Dans les colonnes, on trouve du charbon actif ou du gel de silice à la place du liquide. Par conséquent, le gaz et la vapeur sont retenus sur la colonne par adsorption plutôt que par partition. L'isotherme d'adsorption est linéaire, les pics dans cette méthode sont plus asymétriques que ceux en C.G.L. Quelquefois, on trouve une comparaison entre l'adsorption et la partition dans un appareil (115 - 116).

8 - Chromatographie avec la colonne capillaire :

En 1958, CROLAY (115) a inventé la méthode de la chromatographie avec colonne capillaire. La différence entre cet appareil et le précédent vient de la colonne : 30 à 100 m., la largeur étant très fine pour une séparation très nette du produit.

B - PRATIQUE -

1 - Chromatographie en phase gazeuse en isotherme :

a) Introduction :

Pour distinguer un arôme de pomme, nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse, méthode très sensible pour l'identification d'arôme avec un volume relativemeht faible (quelques microlitres). Cette méthode est basée sur le volume de rétention relatif (Vr) des solutés purs en comparaison avec le volume de rétention relatif des composés à identifier :

$$Vr = \frac{tR - \tau}{(tR)\,E - \tau}$$

tR = Temps de rétention du composé,

τ = Temps de rétention de l'air,

(tR)E = Temps de rétention de l'étalon interne.

Les travaux doivent être effectués dans les mêmes conditions de température de colonne, de filaments, de débit, etc... pour les produits purs comme pour les solutés et l'étalon interne.

L'erreur de ces expériences ne doit pas dépasser $\pm$ 1 %. Nous utilisons deux phases stationnaires pour comparer les deux volumes de rétention relatifs.

b) Conditions expérimentales :

Pour effectuer les expériences par l'appareil de chromatographie en phase gazeuse, il faut connaître les meilleures conditions de travail. Voilà pourquoi nous avons injecté le soluté dans les différentes conditions. L'injection du soluté a été

.../...

faite avec 10 microlitres d'arôme de pomme.

Longueur de la colonne : 1,5 m.
Largeur de la colonne : 1/4 inch
Appareil aérograph : Type 500
Débit : 50 millilitres/mn.
Pression d'entrée : 3 kg/cm2
Pression atmosphérique : 732 mm. de Hg.
Déroulement : 10 inch à l'h. (1 carré par 2 mn.)
Gaz vecteur : hydrogène
Meilleure température de colonne : 60°C
Température d'injecteur : 210°C
Température du détecteur : 210°C
Température du collecteur : 170°C
Meilleure sensibilité du filament : 160 mA
Sensibilité de l'appareil : 1/8
Phase stationnaire : Réoplex 400 Polyadipale de propylène glycol à 20 %.

) Choix de la température de colonne :

Tous les autres facteurs sont fixes, excepté la température de la colonne. L'injection est faite avec 10 microlitres d'arôme. La température a augmenté pour chaque chromatogramme de 10°C, c'est-à-dire que la température de colonne est de 60°, 70°, 80°, 90°, 100° et 150°. L'expérience montre que la meilleure séparation des pics est obtenue à la température de 60°C, comme le graphique n° 6 et le tableau n° 8 le montrent.

Conclusion :

La température de 60°C est la meilleure température de colonne. Au contraire, à 150°, au lieu d'obtenir 8 pics, il n'y en a que 2.

) Choix du débit :

La meilleure séparation des pics doit s'effectuer avec le minimum de débit du gaz vecteur. Mais il faut éviter d'avoir un grand chromatogramme avec une distance assez grande entre les différents pics qui, non seulement du point de vue du temps n'est pas praticable, mais aussi la sensibilité n'est pas bonne car les pics, avec une quantité assez faible, traînent et il est difficile de distinguer le temps de rétention exact de chacun d'eux. En tout cas, les expériences prouvent que le meilleur débit est de 50 ml/mn., comme l'indiquent les tableaux n° 9-10-11-12 et les graphiques n° 7-8-9-10.

.../...

Conclusion :

A 60 ml., on a perdu 1 pic. A 40 ml., les distances entre les pics sont grandes. A 50 ml., on obtient la meilleure séparation.

4) Choix de la sensibilité du filament :

Toutes les conditions de travail sont fixes sauf débit et filament. Nous avons injecté chaque fois 10 ml. d'arôme avec un débit fixe (40, puis 50, puis 60 ml/mn) avec changement de filament de 150 mA, de 160 mA et de 170 mA, ainsi que les trois graphiques qui appartiennent aux différents débits avec les différentes sensibilités de filament nous indiquent que la meilleure sensibilité est obtenue avec 170 mA dans n'importe quel débit, comme il est indiqué dans les tableaux n° 9-10-11-12 et les graphiques n° 7-8-9-10.

NB - L'influence du filament n'est pas très précise et très distincte sur la séparation des pics ; cette influence est négligeable.

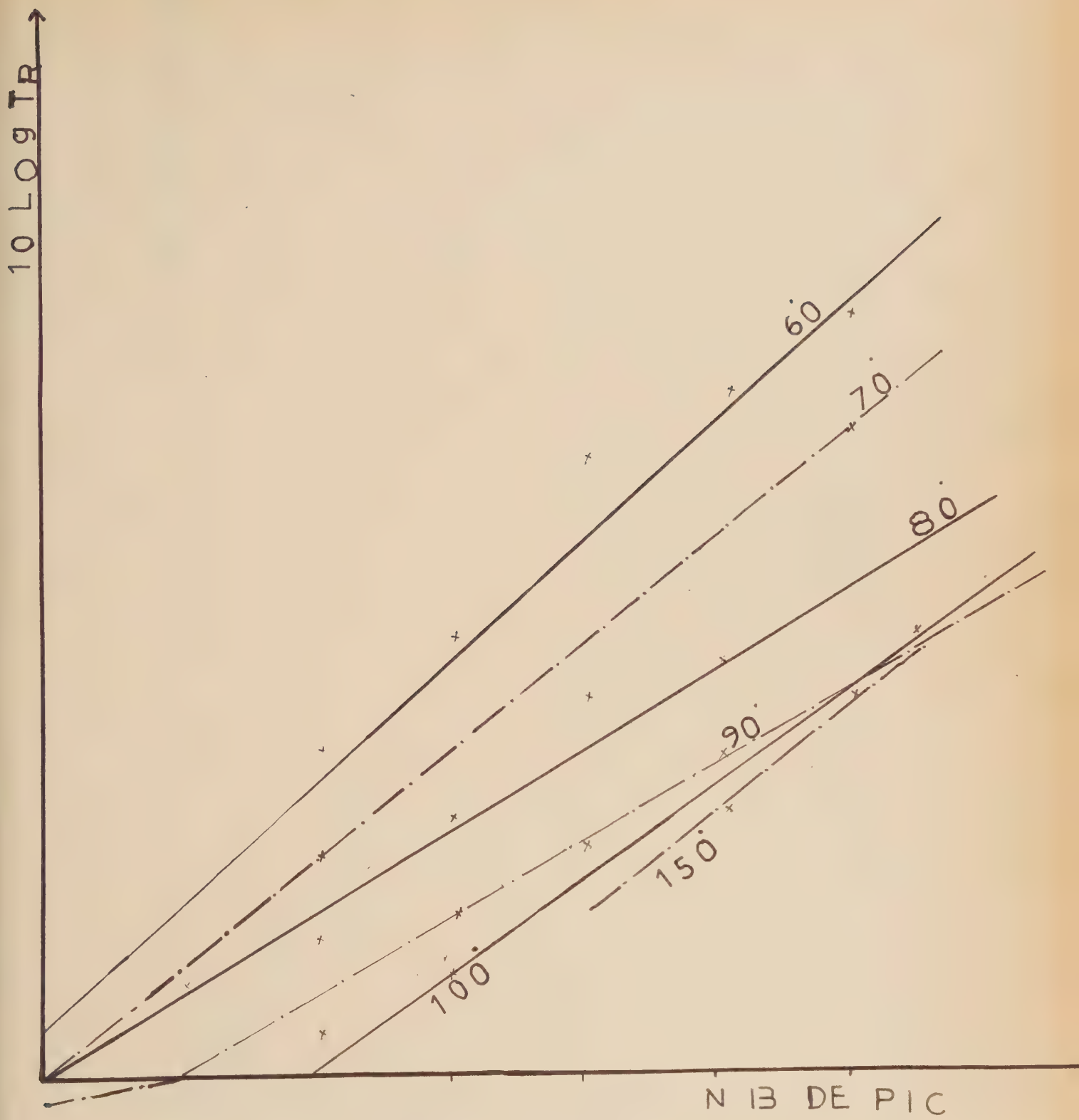
Influence de la température de colonne sur la meilleure séparation du produit

Colonne P.P.G.A. Gaz vecteur H

Longueur : 1,50 m. - Largeur : 1/4 inch. - Tableau n° 8 -

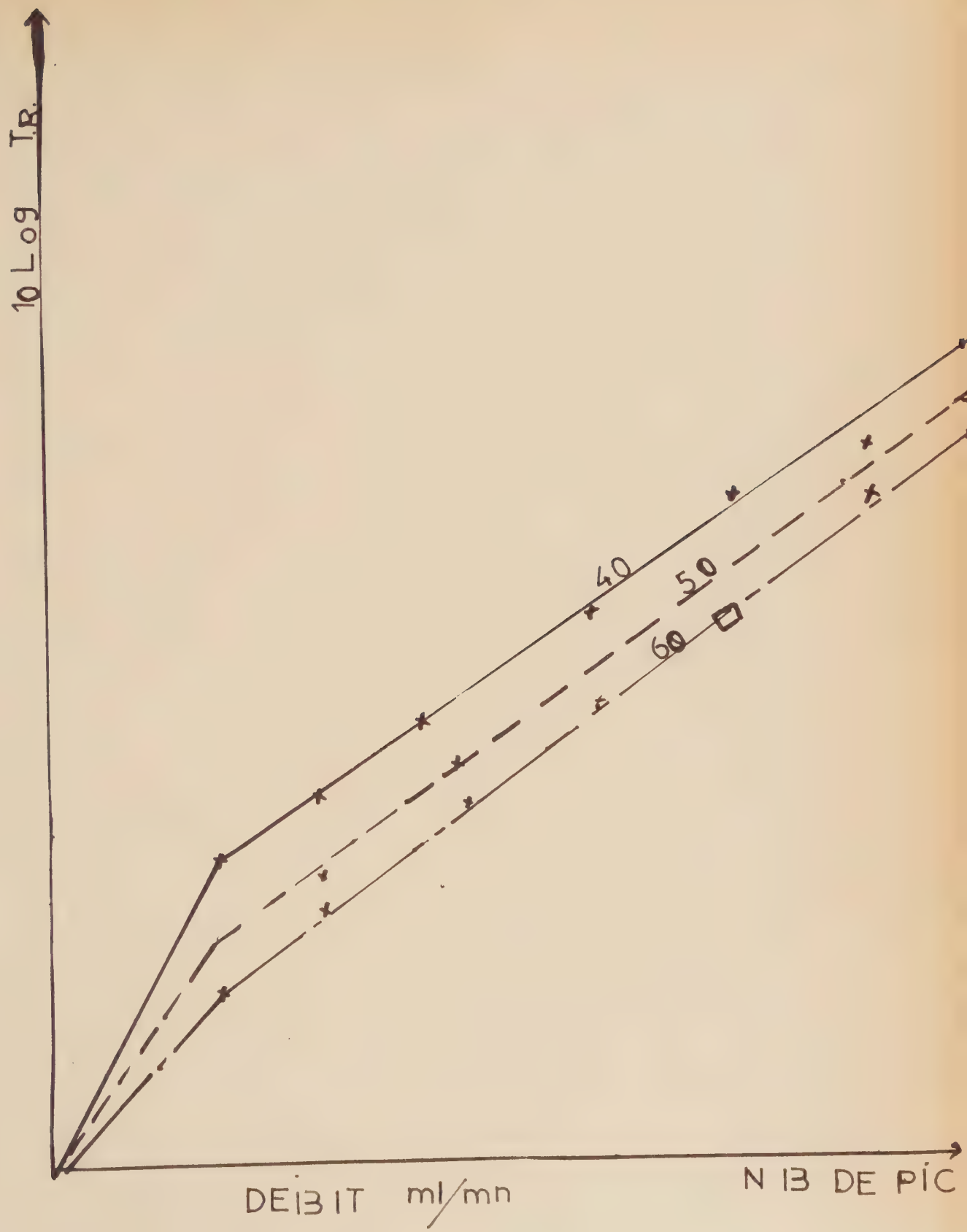
	60°C		70°C		80°C		90°C		100°c		150°c	
s .cs	Tr	log Tr	Tr	log Tr	Tr	log Tr	Tr	log Tr	Tr	log Tr	Tr	log Tr
	0,5	0,08	1	0	1	0	0,5	- 0,7	0,5	0,7	1/2	0,7
	3,5	0,54	1,5	0,17	1,5	0,17	1	0	1	0	-	-
	4	0,60	2,5	3,95	1,75	0,245	1,25	0,09	-	-	-	-
	6,5	0,815	3	0,48	2	43	1,5	0,18	1,5	0,18	-	-
	11,5	1,149	5,75	0,70	3	0,47	2	0,3	3	0,47	2	0,3
	20	1,30	11	1	6	0,78	4	0,6	4	0,6	3	0,47
	26	1,41	16	1,20	8	0,905	5	0,7	5	0,7	-	-

.../...

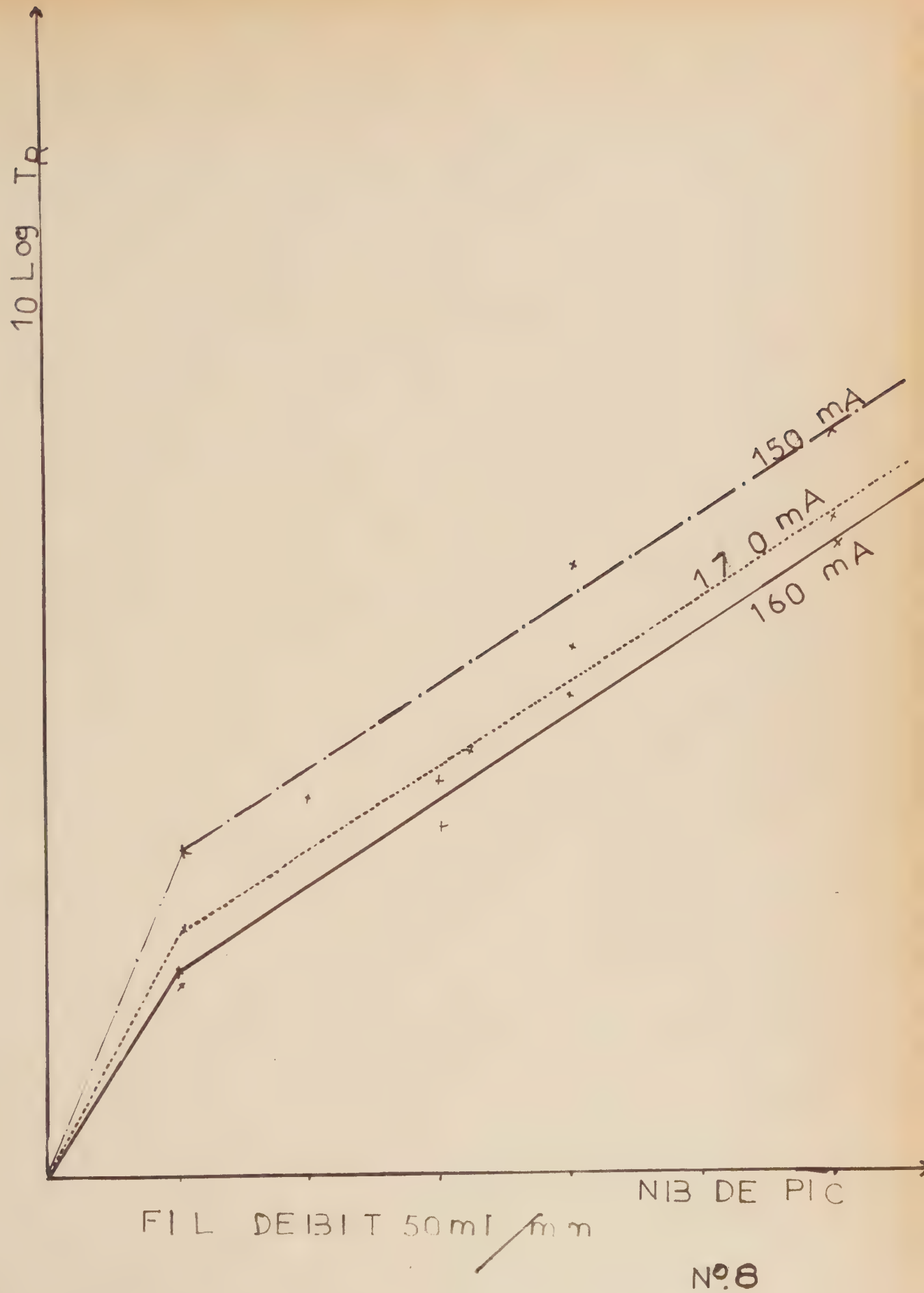


T DE. COL.

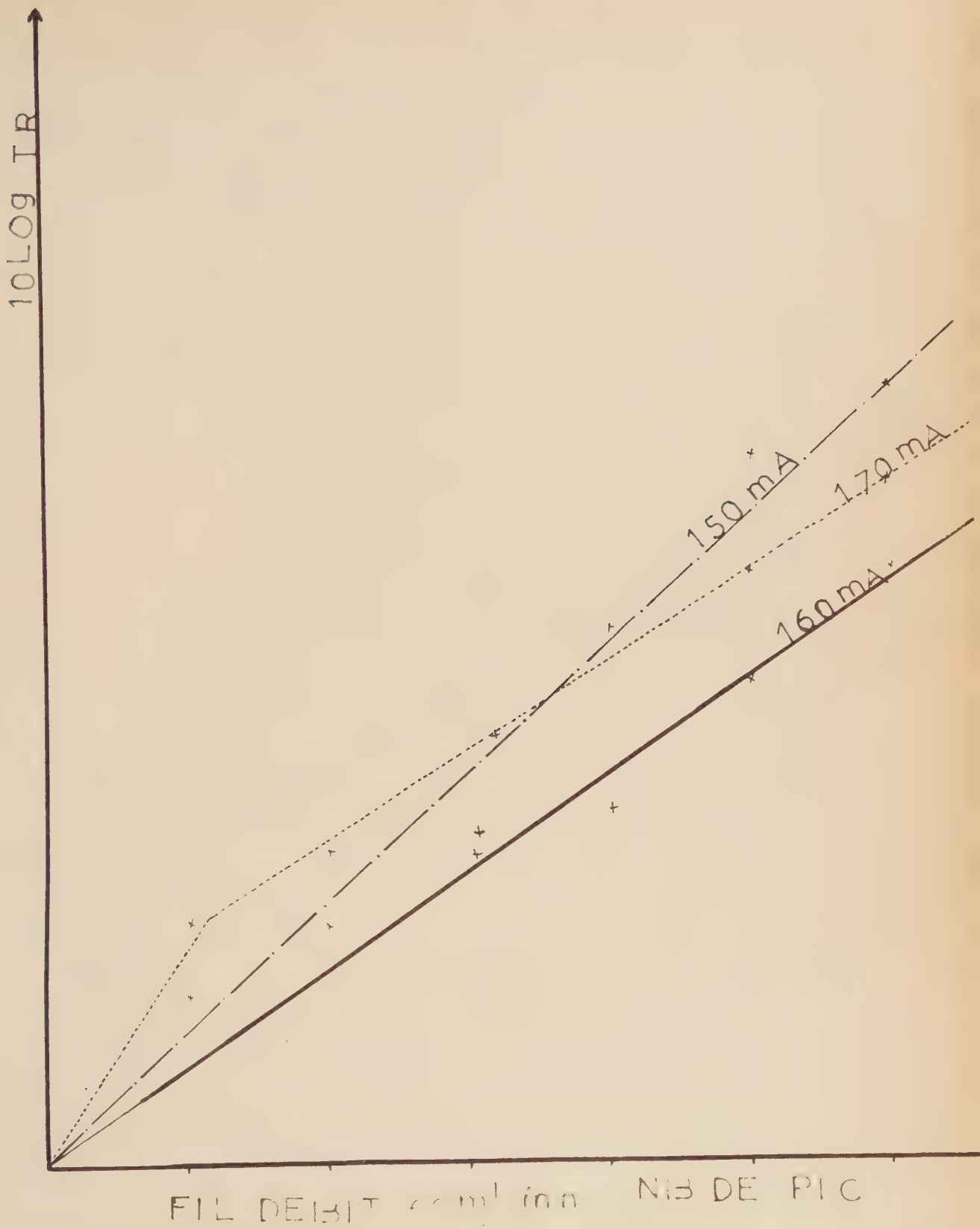
No. 6



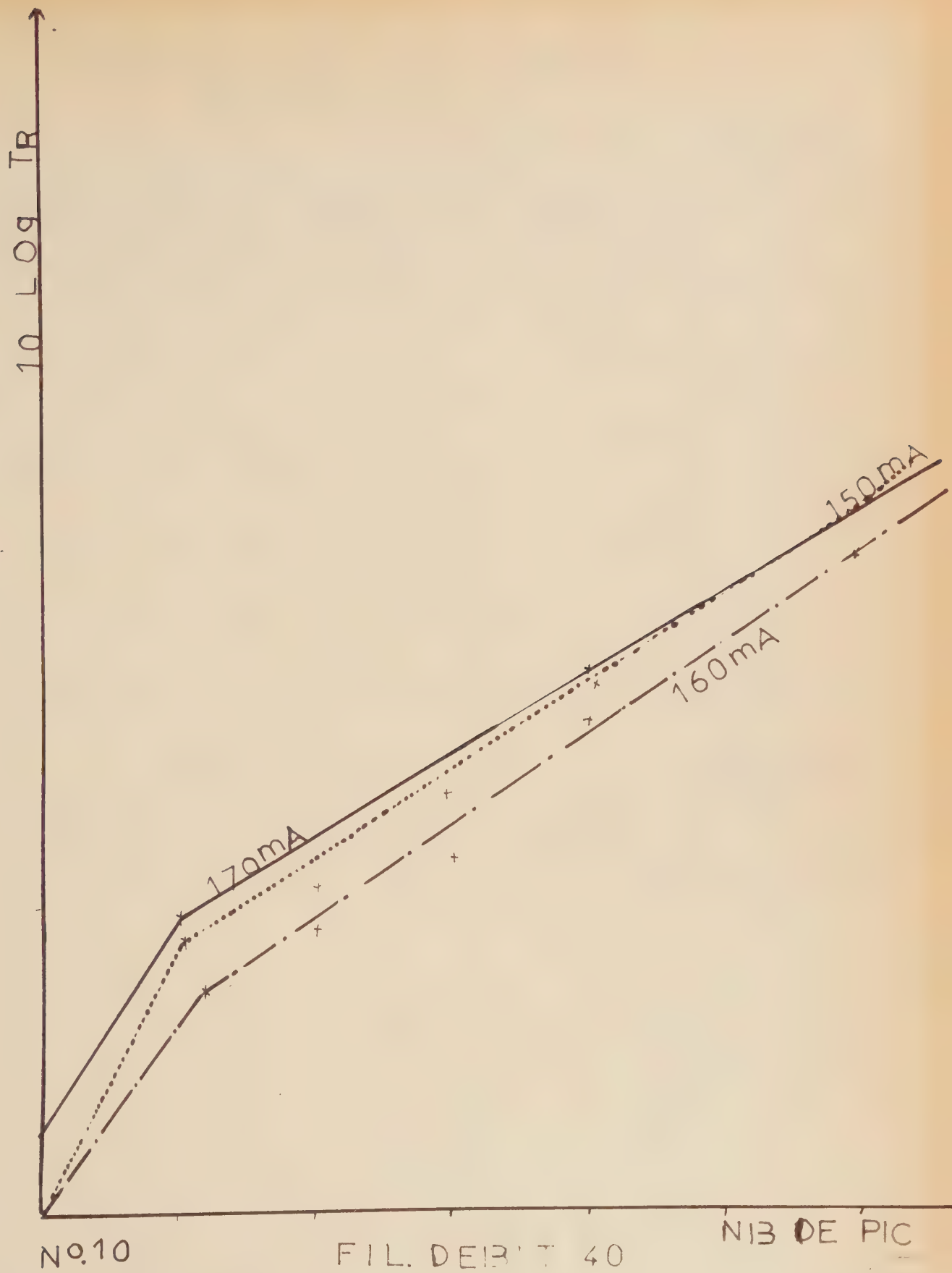
N°. 7



N°8



Nº 9


10 LOG TR
150mA
160mA
170mA
NIB DE PIC
Nº.10
FIL. DEBIT 40

Influence du filament sur la meilleure séparation

Débit 60 ml/mn. - C = 60°C

- Tableau n° 11 -

N° des pics	Filament 150 mA		160 mA		170 mA	
	Tr	Log	Tr	Log	Tr	log
A	1	0	1	0	1	0
B	2	0,3	2	0,3	3	0,47
C	3	0,47	3	0,47	3,5	0,54
D	3,75	0,57	3,5 3,75	0,54 0,575	5	0,7
E	8	0,9	7	0,845	9	0,95
F	17	1,25	11 15	1,04 1,17	11 16	1,04 1,2
G	24	1,37	22	1,34	22	1,34

Influence du débit - C = 60°C

- Tableau n° 9 -

N° des pics	40 ml/mn.		50 ml/mn.		60 ml/mn.	
	Tr	log	Tr	log	Tr	log
A	1	0	1	0	1	0
B	3,5	0,55	3,5	0,4	2	0,3
C	4,5	0,65	3,5	0,52	3	0,47
D	5,5	0,74	4,5	0,65	3,5	0,54
E	10	1	8	0,9	7	0,84
F	16	1,21	12	1,08	-	-
G	22	1,3	16	1,2	15	1,13
H	34	1,53	24	1,38	22	1,34

.../...

Influence du filament avec le débit 40° ml/mn.

- Tableau n° 12 -

N° des pics	150 mA		160 mA		170 mA	
	Tr	log	Tr	log	Tr	log
A	1	0	1	0	1,5	0,17
B	3,5	0,55	3,5	0,55	3,5	0,55
C	4,5	0,65	4,5	0,65	4	0,6
D	5,5	0,74	5,5	0,74	6	0,78
E	10	1	10	1	10	1
F	14	1,14	16	1,21	14	1,14
G	20	1,3	22	1,3	20	1,3
H			34	1,53	28	1,44

Influence du filament sur la meilleure séparation des pics avec débit de 50 ml/mn.

- Tableau n° 10 -

N° des pics	150 mA		160 mA		170 mA	
	Tr	log	Tr	log	Tr	log
A	1	0	1	0	1	0
B	4	0,61	2,5	0,39	3	0,47
C	5	0,7	3,5	0,54	4	0,6
D	6	0,78	4,5	0,65	5,5	0,74
E	14	1,15	8	0,9	10	1
F	20	1,3	12	1,08	14	1,14
G	26	1,41	16	1,2	18	1,25
H			24	1,38	28	1,45

.../...

c) Méthodes :

α1) Etude qualitative :

Pour faire l'analyse qualitative d'un produit complexe comme l'arôme de pomme (composés d'aldéhyde, cétone, esters, acide, alcool, dont nous avons montré les différentes fonctions dans les analyses précédentes), on utilise différentes méthodes telles que : l'indice de rétention,

le volume de rétention relatif, etc...

Remarque : On ne peut pas baser le résultat obtenu sur une seule colonne car beaucoup de produits passent en même temps et l'ensemble de ces produits donnent un seul pic. Il est donc nécessaire de travailler sur différentes colonnes de polarité différente et de comparer les résultats obtenus.

α2) Etude quantitative :

Lorsqu'on distingue les produits appartenant à chaque pic, il reste le problème du pourcentage de chaque produit dans les expériences.

JAMES et MARTIN ont utilisé la multiplication de la largeur obtenue à partir de la demi-hauteur par la hauteur des pics. On obtient la surface des pics. La surface de chaque pic x 100, divisée par l'ensemble de la surface des pics, donne le pourcentage de chaque produit.

d) Résultats :

) Réoplex comme phase stationnaire - Meilleur étalon interne : décane - chromatogramme n° 11. Le nombre de pics obtenus est 10. La comparaison du Vr des pics indiqués dans le tableau n° 13, avec celui des produits purs indiqués dans le tableau n° 16, donne le résultat suivant :

Résultat d'analyse d'arôme de pomme sur la phase stationnaire Réoplex

- Tableau n° 17 -

Pics	Nom des produits purs convenables	Pourcentage
A	Solvant + aldéhyde éthylique	/
B	Acétate de méthyle + acétone	2
C	Acétate d'éthyle	2
D	Aldéhyde butyrique + méthanol	1
E	Ethanol + isopropanol	68
F	Diéthylcétone + isobutanol	12
G	Isopentanol	1,5
H	Alcool isoanylique	5
I	Inconnu	5
J		3

) Avec Carbowax 600, comme phase stationnaire, le nombre de pics est de 8.

.../...

Meilleur étalon interne : propanol.

N.B. - L'étalon interne couvre un pic peu important dont la surface est de 3 %. Chromatogramme n° 12.

La comparaison du Vr de rétention relatif du chromatogramme n° 12 indiqué dans le tableau n° 14, avec celui des produits purs indiqués dans le tableau n° 16, donne les résultats suivants :

Résultat d'analyse d'arôme de pomme avec la phase stationnaire Carbowax

- Tableau n° 18 -

Pics	Nom des produits purs	Pourcentage
A	Solvant + aldéhyde éthylique	/
B	Acétate de méthyle	2
C	Acétate d'éthyle	1,5
D	Aldéhyde butyrique + méthanol + formiate de propyle	1,5
E	Ethanol + isopropanol	73
F	Isobutanol + diéthylcétone	14
G	Dipropylcétone	3,5
H	Inconnu	1,5
I		

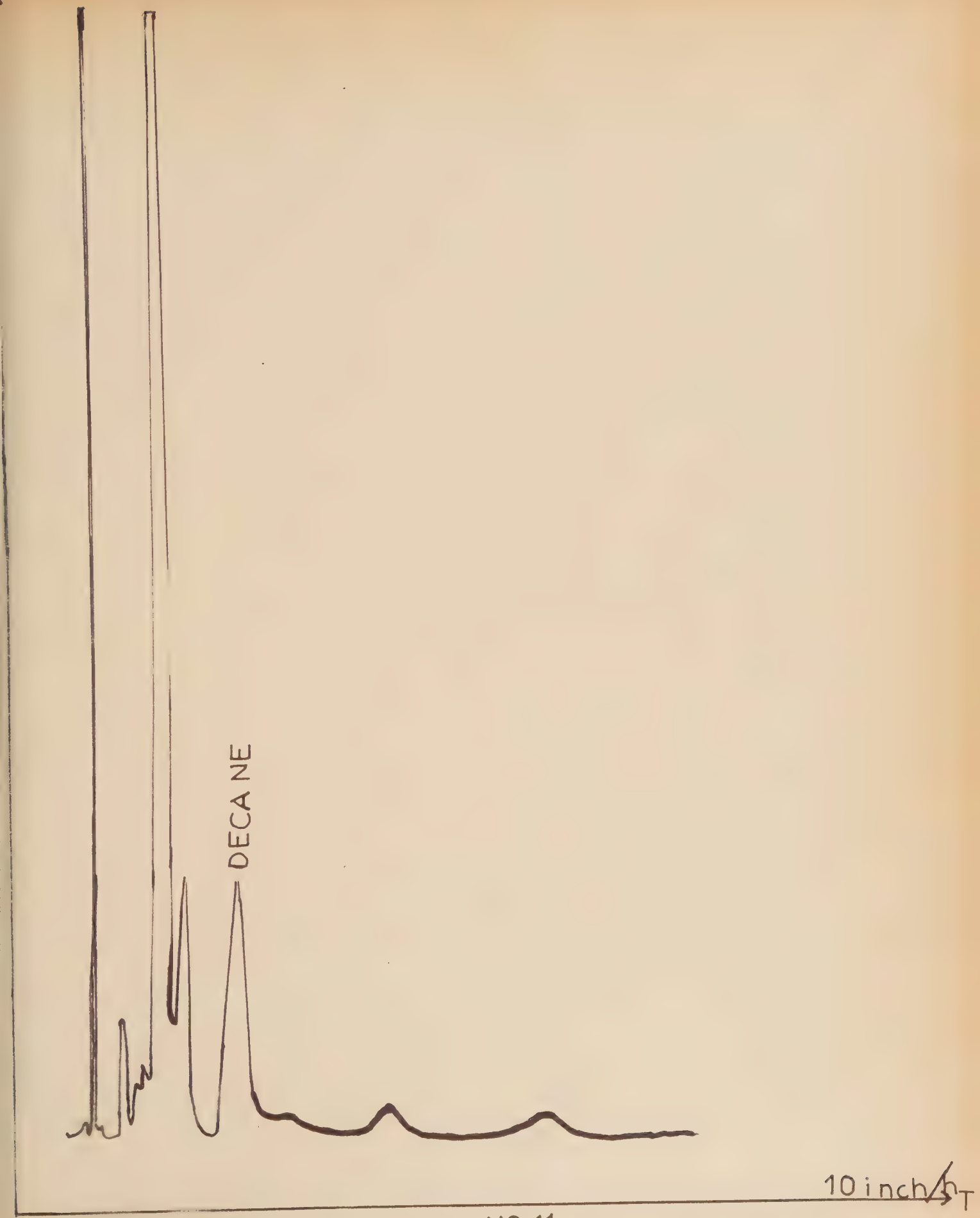
Avec les meilleures conditions de travail étudiées précédemment, nous avons utilisé deux colonnes différentes (Réoplex 400 et Carbowax 600), différents produits comme étalons internes dont les meilleurs sont : le décane sur Réoplex et le propanol sur Carbowax.

Nous avons injecté les différents produits purs avec l'étalon interne dans les conditions bien fixes pour avoir le volume de rétention relatif des produits purs comme le tableau n° 16 l'indique.

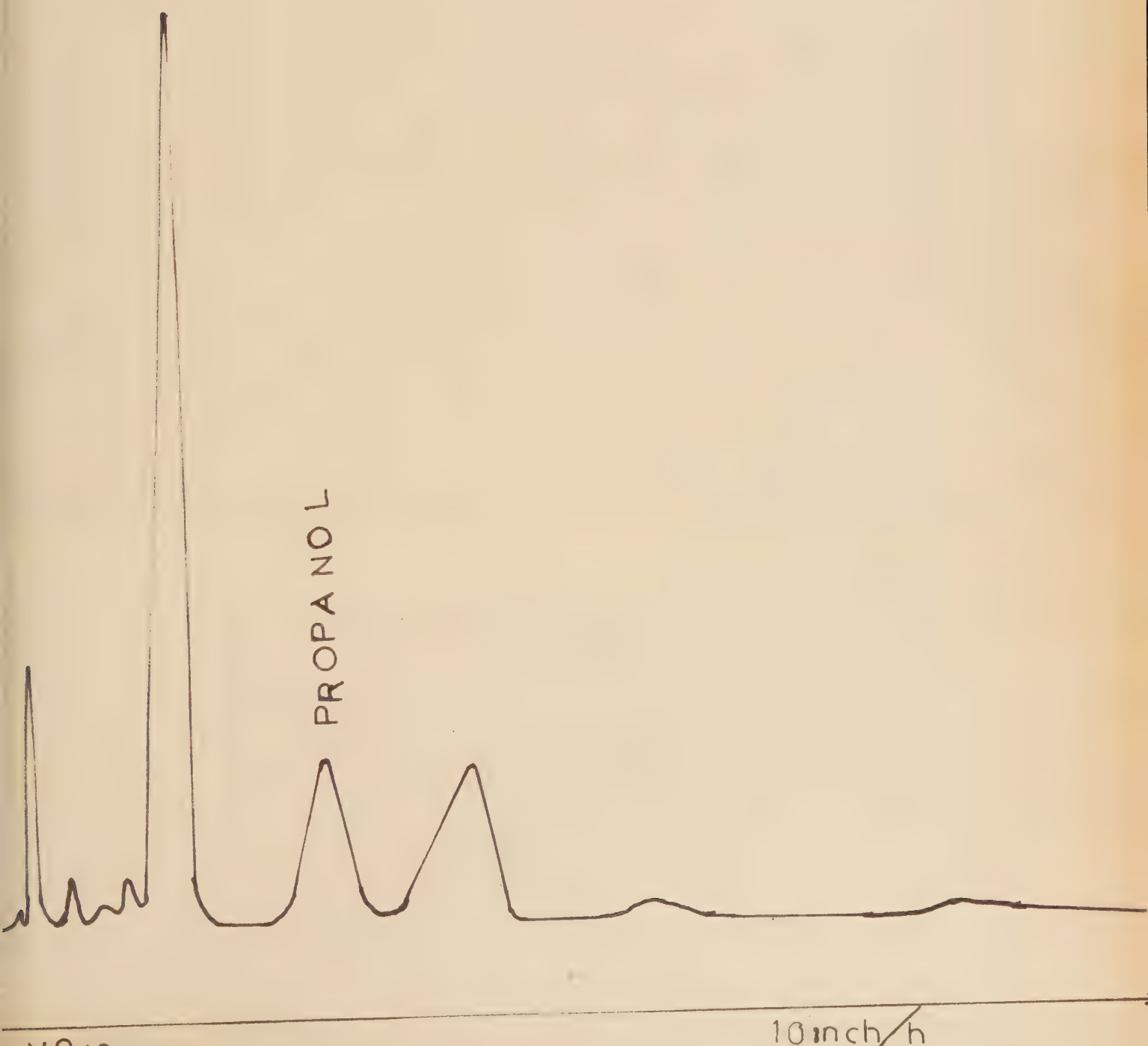
En injectant 8 µl d'arôme de pomme dans l'appareil avec 2 µl de l'étalon interne utilisé pour le volume de rétention des produits purs, on obtient les chromatogrammes n° 11 sur Réoplex et n° 12 sur Carbowax.

Pour diminuer les erreurs expérimentales, cette injection a été effectuée 3 fois successivement pour chaque colonne afin d'obtenir la moyenne du volume de rétention relatif de chaque pic - Tableau n° 15.

.../...



No. 11



N°.12

Volume de rétention relatif d'arôme de pomme

Colonne Réoplex 400

- Tableau n° 13 -

Tr_I	Tr_{II}	Tr_{III}	Tr_M	$Vr/Vr_{E\,I}$	$Vr/Vr_{E\,II}$	$Vr/Vr_{E\,III}$	$Vr/Vr_{E\,M}$	S_1	S_2	S_3	S_M	%
2	2	2	2	0,1	0,1	0,1	0,1	117,5	117,5	117,5	117,5	-
3	3	3	3	0,15	0,15	0,15	0,15	2	2	2	2	0,2
7	7	7	7	0,35	0,35	0,35	0,35	24	24	21	23	2
11	12	11	11	0,5	0,45	0,45	0,45	45	10	20	25	2
12	-	12,5	12,5	0,55	-	0,55	0,55	8,5	-	30	13	1
15	14	15	14,5	0,66	0,6	0,66	0,66	720	690	705	705	58
30	30	30	30	1,3	1,3	1,3	1,3	216	208	168	199	12
46	41	40	40	1,9	1,9	1,9	1,9	15	10	24	17	1,5
61	62	61	61	2,9	2,9	2,9	2,9	90	36	30	52	5
94	94	94	94	3,9	3,9	3,9	3,9	80	32	50	54	5
124	-	-	124	5,9	-	-	5,9	30	-	-	30	3
21	21	21	21	1	1	1	1	-	-	-	-	-

A = Aldéhyde éthylique + solvant

B = Acétate de méthyle + acétone

C = Acétate d'éthyle

D = Aldéhyde butyrique + méthanol

E = Ethanol + isopropanol + acétate de butyle

F = Diéthylcétone + isobutanol

G = Propanol + isopentanol

H = Alcool isoamylique

(I
(J = Inconnu

.../...

Volume de rétention relatif d'arôme de pomme

Colonne Carbowax 600

- Tableau n° 14 -

Tr I	Tr II	Tr III	Tr M	Vr/Vr E I	Vr/Vr E II	Vr/Vr E III	Vr/Vr E M	S_1 mn2	S_2	S_3	S_M	%
2	2	2	2	0,03	0,03	0,03	0,03	46	46	46	46	-
9	9	9	9	0,16	0,16	0,16	0,16	18	18	1[illegible]	18	2
15	15	15	15	0,27	0,26	0,27	0,27	12	12	12	12	1,5
19	19	19	19	0,34	0,32	0,35	0,35	12	-	12	12	1,5
29	29	29	29	0,52	0,5	0,52	0,53	652	775	640	688	73
82	85	80	82	1,45	1,46	1,46	1,46	120	137	130	130	14
116	118	112	115	2,08	2,04	2,07	2,06	25	25	25	25	3,5
176	176	175	175	3,14	3,06	3,14	3,12	15	15	15	15	1,5
56	58	56	56	1	1	1	1	-	-	-	-	-

A = Solvant + aldéhyde éthylique

B = Acétate de méthyle

C = Acétate d'éthyle

D = Aldéhyde butyrique + méthanol + formiate de propyle

E = Ethanol + isopropanol

G = Isobutanol + diéthylcétone

H = D'propylcétone

I = ?

e) Conclusion :

La comparaison des 2 tableaux précédents montre que certains produits ne sont pas communs aux 2 colonnes. Il faut donc les supprimer.

Quels sont les produits obtenus sur les deux chromatogrammes ?

Résultat d'analyse d'arôme de pomme en comparaison sur les deux phases stationnaires

- Tableau n° 19 -

Pics	Nom des produits purs
A	Solvant + aldéhyde éthylique
B	Acétate de méthyle
C	Acétate d'éthyle
D	Aldéhyde butyrique + méthanol
E	Ethanol + isopropanol
F	Diéthylcétone
G	Inconnu
H	" "

.../...

- Tableau n° 16 -

N°	Nom du produit	Point d'E	Colonne Réoplex 400			Colonne Carbowax 600		
			Tr -	Tr E -	Vr/ Vr E	Tr -	Tr E -	Vr/ Vr E
1	Méthanol		9	18	0,5	20	60	0,33
2	Ethanol		13	18	0,70	31	60	0,51
3	Propanol		28	18	1,56	60	60	1
4	Butanol		63	18	3,5	130	60	2,16
5	Isopropanol		13	18	0,70	31	60	0,51
6	Isobutanol		41	18	2,28	88	60	1,47
7	D L 2 pentanol		58	18	3,21	116	56	2,07
8	Isopentanol		99	18	5,5	214	60	3,57
9	Alcool isoamylique		29	18	1,62	-	-	-
0	Acétate de méthyle		6	18	0,33	8,5	60	0,15
1	Acétate d'éthyle		9	18	0,5	16	60	0,26
2	Acétate de propyle		19	18	0,8	26	56	0,45
3	Acétate de butyle		43	18	2,4	56	56	1
4	Formiate de propyle		-	-	-	18	56	0,33
5	Formiate d'isoamyle		39	18	2,18	56	56	1
6	Propionate d'éthyle		-	-	-	26	56	0,43
7	Butyrate d'éthyle		30	18	1,66	60	60	1
8	Acétone		6	18	0,33	13	60	0,21
9	Méthyléthylcétone		13	18	0,72	28	60	0,47
0	Diéthylcétone		22	18	0,22	86	60	1,48
1	Méthylbutylcétone		48	18	2,64	109	60	1,65
2	Dipropylcétone		64	18	3,54	127	60	2,01
3	Acéthylacétone		110	18	6,1	210	52	4,1
4	Aldéhyde éthylique		2	18	1,1	4,3	60	0,07
5	Aldéhyde propylique		5	18	0,27	110	60	1,86
6	Aldéhyde butyrique		10	18	0,55	21,4	60	0,35

.../...

- Tableau n° 15 -

N°	Carbowax 600			Réoplex 400		
	Tr - M	Vr/Vr E	%	Tr - M	Vr/Vr E	%
A	2	0,03	-	-	-	0,2
B	9	0,16	2	7	0,35	2
C	15	0,27	1,5	11	0,45	2
D	19	0,35	1,5	12	0,55	1
E	29	0,52	73	14,5	0,66	68
F	82	1,46	14	30	1,3	12
G	115	2,07	3,5	40	1,9	1,5
H	175	3,14	1,5	61	2,9	5
Propanol	56	1		94	3,9	5
				124	5,9	3

Carbowax

A = Solvant + aldéhyde éthylique
B = Acétate de méthyle
C = Acétate d'éthyle
D = Aldéhyde butyrique + méthanol + formiate de propyle
E = Ethanol + isopropanol
F = Isobutanol + diéthylcétone
G = Dipropylcétone

Réoplex

A = Aldéhyde éthylique
B = Acétate de méthyle + acétone
C = Acétate d'éthyle
D = Aldéhyde butyrique + méthano
E = Ethanol + isopropanol
F = Diéthylcétone
G = Propanol
H = ?
I = ?
J = ?

.../...

2 - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE - PROGRAMMATION DE TEMPERATURE -

Méthode utilisée pour distinguer les arômes des différentes variétés de pommes.

a) Généralité :

L'appareil utilisé est un aérograph à ionisation de flamme 700 ; la colonn est diéthylène glycol succincte à 10 % D.E.G.S. ; la longueur de la colonne est de 10 pieds, la largeur de la colonne est de 1/8 inch.

La nature du support inerte : chromosobe W 67

Pression d'entrée : 20 psig = 1,4 atm.

Pression de sortie : pression atmosphérique

Débit : 35,4 ml/mn.

Déroulement de l'enregistreur : 6 mm/mn.

Gaz vecteur : hydrogène

La température de colonne est 50° + programmation de température 4° par mn

La température d'injecteur : 200°

La température du collecteur : 180°

La température du détecteur : 200°

La sensibilité du filament : 160 mA.

b) Identification des produits :

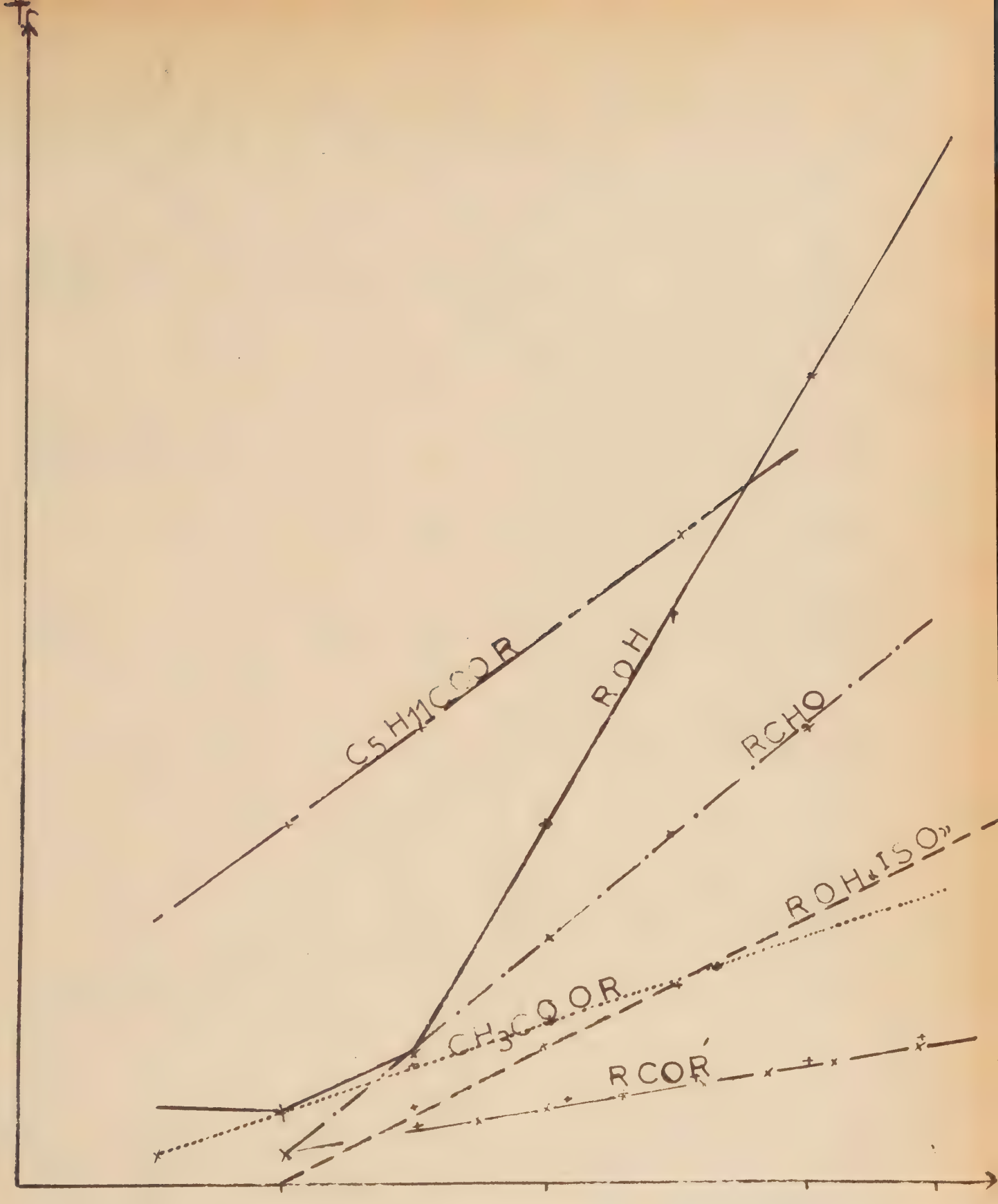
Pour identifier les chromatogrammes déjà expliqués, nous utilisons la méthode d'étalon interne en nous basant sur la théorie de la programmation de la temp rature de la chromatographie en phase gazeuse.

Nous avons injecté 0,8 ml d'arôme + 0,2 ml de différents produits purs ; les pics augmentent de volume, nous en déduisons que l'arôme contient de ce produit Le résultat est donné par le tableau n° 20.

Le résultat du temps de rétention a été comparé avec celui de la théorie d la programmation de température (118) car cette théorie montre une différence nette entre la programmation de température et l'isotherme. En isotherme, il y a une corr lation entre le log. du temps de rétention et le nombre d'atomes de C des termes d'une série nanologue qui donne une ligne droite pour chaque série de produit tandi qu'en programmation de température, cette corrélation existe simplement entre le temps de rétention et le nombre d'atomes de C. Plus la température sera élevée, plu cette ligne droite se rapprochera de l'ordonnée. Cette méthode a été utilisée par DEW et Mac NESBY (118) pour séparer les constituants des gaz de pétrole. Cette méthode supprime le doute qui pourrait exister en utilisant une seule colonne.

.../...

Nous avons pu identifier 20 pics sur 37. Ce sont ceux qui se présentent au début des chromatogrammes (appartenant aux produits les plus légers). Nous n'avons pas pu identifier les pics des produits les plus lourds. Les résultats sont consignés dans le tableau n° 20 et comparés avec ceux de la théorie de programmation de température résumés dans le graphique n° 13.



No. 13

(1) Les pourcentages et nombres de produits

N°	Origine du produit	N° de chromatogr.	Nature du solvant	mg. d'arôme	Durée d'extraction	Solvant résiduel Tr = 4 Pic 1		Acétate de méthyle Aldéhyde éthylique Méthanol Tr = 7 Pic 2		CH_3CooCH_3 Méthyléthylcétone Tr = 8,5 Pic 3		Isopropanol $CH_3Coo\ C_2H_5$ C_2H_5OH Tr = 11 Pic 4	
						$S_{4\ mm^2}$	%	$S_{7\ mm^2}$	%	$S_{8,5\ mm^2}$	%	$S_{11\ mm^2}$	%
1	Concentré de jus Noël Sanguin	14	Pentane	128	3 h	45.000		2.620	10	132	1,5	640	6,5
2	Arôme Narden		-	-	-	10.250	32	10.900	34	576	2	400	1,5
3	Concentré jus Eva	17	Chlorure d'éthylène		9 h	45.500	40	-	-	3.450	3	3.600	3,5
4	Concentré jus Noël Sanguin	21	Ether		8 h	45.300	58	-	-	384	0,5	23.100	30
5	- - -	45	Chlorure de méthylène	506	9 h	15.400	16	128	0,1	46.000	47	15.300	16
6	- - -	27	Pentane	568	7h1/2	46.000	46	5.760	5,7	5.540	5,5	4.480	4,5
7	Jus de pomme Eva	29	Ether		48 h	22.300	26	3.200	4	-	-	37.600	46
8	Variété Starty	30	Pentane		24 h	30.750	48	128	0,2	2.590	4	2.700	4
9	Résidu de jus de pomme Eva (29)	31	Ether		24 h	30.700	48	2.300	3,5			12.800	18,4
10	Variété Golden Delicious	32	Pentane		24 h	43.500	15	1.150	0,4	21.700	8,5	96.000	37
11	Variété Carven	39	Ether		24 h	46.000	34	30.800	22	-	-	1.080	0,8
12	Concentré d'Eva	50	Ether		24 h	30.600	31	198	0,2	-	-	61.500	64
13	Noël Sanguin	56	Ether			46.000	34	-	-	-	-	78.800	62
14	Variété Starking	42	Pentane		24 h	36.000	32	15.300	15	7.650	7	-	-
15	Concentré d'Eva	49	Ether		144 h	22.000	36	960	1,5	-	-	15.500	25

existant dans l'arôme de pomme

- Tableau n° 20 -

Propanol Isobutanol Tr = 16 Pic 5		Acétate de butyle Tr = 19 Pic 6		Méthyle 1 Butanol Isopentanol Tr = 22 Pic 7		Acétate d' isobutyle Tr = 25 Pic 8		Aldéhyde butyrique Tr = 27 Pic 9		Aldéhyde amylique isohexanol Tr = 33 Pic 10		Caproate de méthyle Tr = 37 Pic 11		Pentanol Tr = 41 Pic 12	
$S_{16\ mm2}$	%	$S_{19\ mm2}$	%	$S_{22\ mm2}$	%	$S_{25\ mm2}$	%	$S_{27\ mm2}$	%	$S_{33\ mm2}$	%	$S_{37\ mm2}$	%	$S_{41\ mm2}$	%
320	3,7	248	3	2.300	27	900	10,8	68	0,75	576	6,7	2	-	600	7,4
880	2,5	2.640	8	1.320	4	1.280	4	1.326	4	216	0,6	1.340	4,5	32	0,1
5.100	4,5	3.200	3	255	0,2	48	-	192	0,15	3.400	3	-	-	3.500	5
128	0,2	120	0,2	-	-	192	0,3	-	-	300	0,4	-	-	18	-
-	-	252	0,2	-	-	704	0,7	-	-	640	0,65	192	0,2	448	0,5
7.680	7,7	-	-	300	0,3	960	1	600	0,6	1.400	1,4	630	0,6	2.400	2,4
6.720	8	1.440	1,7	-	-	3.360	4	-	-	2.880	3,4	-	-	12	-
3.200	5	2.350	3,8	160	0,2	-	-	210	0,3	720	1,1	2.400	3,8	480	0,7
		200	0,3			20	-							18	-
13.500	5	-	-	2.840	1	798	0,3	259	0,1	10.300	4	-		960	0,4
1.120	0,8	240	0,1	11.600	8,4	10.400	8	-	-	144	-	-	-	2.200	1,6
-	-			420	0,5	80	-	640	0,65	1.120	1,2	-	-	-	-
2.420	2	920	1,8	-	-	4.100	4	-	-	192	0,2	1.920	1,8	-	-
								800	1					960	1,5

N°	Caproate d'éthyle Tr = 49 Pic 13		Hexanol Tr = 52 Pic 14		Iso-butyrate d'éthyle Tr = 55 Pic 15		Caproate de propyle Tr = 59 Pic 16		Caproate d'isoamyle Tr = 64 Pic 17		Pentanol Tr = 69 Pic 18		Tr = 71 Pic 19		Tr = 81 Pic 20		Tr = 89 Pic 21		Hexanol Tr = 94 Pic 22		Tr = 102 Pic 23		Tr = 113 Pic 24	
	S 49mm	%	S 52mm2	%	S 55mm2	%	S 59mm2	%	S 64mm2	%	S 69mm2	%	S 71mm2	%	S 81mm2	%	S 89mm2	%	S 94mm2	%	S 102mm2	%	S 113 mm2	%
1	80	0,1	9	0,1	6	0,1	80	1	480	5,7	80	1	9	0,1										
2	4	-	320	1	72	0,2	56	0,1	600	0,2	8	-												
3	1.600	1,5	12800	11	-	-	4500	4	17300	15	-	-	960	1	-	-	1250	1	-	-	160	0,1	290	0,2
4	-	-	80	-	-	-	300	0,4	400	0,5	-	-	448	0,6	294	0,3	80	-	300	0,4	-	-	360	0,4
5	64	-	192	0,2	320	0,3	448	0,4	-	-	-	-	448	0,4	292	0,3	-	-	192	0,2	512	0,5	-	-
6	-	-	-	-	640	0,6	-	-	4.100	4,1	-	-	-	-	40	0,02	-	-	-	-	60	0,06	120	0,1
7	-	-	-	-	-	-	-	-	960	1	1.600	2	-	-	48	-	-	-	-	-	100	0,1	-	-
8	280	0,3	720	1,1	1.800	3	-	-	2.100	3	7.650	12	-	-	60	-	-	-	200	0,3	60	-	180	0,3
9	-	-	50	-	-	-	1.500	2,5	-	-	200	0,3	-	-	9600	16	-	-	-	-	360	0,6	320	0,5
10	28.400	11	2.560	1	34.800	14	-	-	1.080	0,4	-	-	-	-	92	-	36	-	164	-	3600	1,4	24	-
11	-	-	200	0,1	-	-	-	-	92	-	-	-	-	-	3100	3	1960	1,4	960	0,7	48	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-	-	-	400	0,4	140	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	48	-	-	-	-	-	-	-	416	0,3	-	-	1000	1	-	-	240	0,2	-	-	-	-	-	-
14	800	0,7	120	0,1	1.280	1,1	1.280	1,1	-	-	160	0,1	600	0,5	120	0,1	-	-	-	-	-	-	4000	4
																	400	0,6	200	0,3	300	0,4	600	0,9

- Tableau n° 20 -

Tr = 121 Pic 25		Tr =128 Pic 26		Tr = 137 Pic 27		Tr= 142 Pic 28		Tr = 147 Pic 29		Tr = 152 Pic 30		Tr = 161 Pic 31		Tr= 174 Pic 32		Tr = 182 Pic 33		Tr =192 Pic 34		Tr = 255 Pic 35		Tr=276 Pic 36	
S 121 mm2	%	S 128 mm2	%	S 137 mm2	%	S 142 mm2	%	S 147 mm2	%	S 152 mm2	%	S 161 mm2	%	S 174 mm2	%	S 182 mm2	%	S 192 mm2	%	S 255 mm2	%	S 276 mm2	%
320	0,3	1600	1,5	-	-	192	0,1	-	-	-	-	800	0,7	600	0,5	300	0,3	60	-	300	0,3	880	0,8
920	1,4	560	0,7	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	4600	6	-	-	-	-	320	0,4	200	0,2
640	0,6	192	0,2	-	-	-	-	8550	8	-	-	-	-	-	-	125	0,15	-	-	13600	14	1125	1,2
60	-	45	-	30	-	24	-	110	0,1	80	-	2200	2,2	-	-	-	-	-	-	5400	5,4	440	0,45
200	0,2	300	0,4	-	-	20	-	-	-	60	-	240	0,3	-	-	128	0,1	120	0,1	800	1	620	0,8
144	0,2	32	-	300	0,5	2000	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	220	0,3	4000	6	800	1,2
1800	2,6	1400	2,2	-	-	-	-	30	-	280	0,4	400	0,6	-	-	210	0,3	1500	2,4	9600	16	4000	6
128	-	96	-	440	0,1	-	-	-	-	1200	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
680	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	180	0,1	760	0,5	960	0,7	76	-	76	-	11200	8	9600	7
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9600	8	1200	1
-	-	500	0,4	900	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-		-	-	-	-	-	800	0,8	120	0,1	960	0,8	400	0,2	3200	3	12000	12	1960	1,8
1600	2,5	1400	2,2		-	1700	2,6	-	-	3000	5	3000	5	2400	4	1220	2	-	-	5600	9	600	1

VII- PARTIE EXPERIMENTALE DES ACIDES VOLATILS DES POMMES -

Nous avons utilisé un litre de concentré d'arôme de pomme " Eva ".

Nous avons mesuré les caractères physico-chimiques de ce concentré aqueux :

pH = 4,1
D = 0,982
Indice de réfraction : 1,337
Acidité de l'arôme = 2,4 g/l. d'acide acétique
Indice d'alcool par acétylation = 2,9-3 % en alcool éthylique
Indice d'alcool par hyposulfite de Na = 2,6 %
Indice d'aldéhyde = 0,088 % en aldéhyde acétique
Indice d'acétone = 0,0115 % en acétone.

Les acides volatils d'arôme de pomme :

A un litre de concentré d'arôme, nous avons ajouté 5 cm3 de bicarbonate de Na à 10 % ; nous l'avons bien agité. Les parties volatiles (les aldéhydes, acétones, alcools, esters) sont piégées dans les pièges de carboglace dans l'alcool.

Après avoir ajouté le bicarbonate de Na, le pH est devenu 10. Les acides liés et libres se sont transformés en sels de potassium qui sont plus volatils et sont solubles dans l'eau plus que dans les solvants organiques. Après évaporation des autres parties citées, une grande partie de l'eau s'est évaporée et a été piégée. Le volume des résidus est de 150 cm3. Le vide de l'appareil a été bien efficace et la température d'évaporation au début de cette expérience a été de 38°, à la fin de 55°.

Nous avons versé les résidus obtenus dand un Erlemmeyer de 500 cm3. Nous l'avons mis dans le mélange de sel et glace pour empêcher une augmentation soudaine de la température, le résultat sera donc la perte d'une partie d'acide volatil. Pendant la nuit, nous l'avons gardé dans un réfrigéréteur. Le lendemain, on a ajouté du $SO_4 H_2$. Avant d'ajouter $SO_4 H_2$, nous avons mis le produit dans un mélange glace-chlorure de Na (23°) pour empêcher, pendant la durée de l'opération, de perdre une partie d'acide volatil du produit. Nous avons bien agité en mélangeant $SO_4 H_2$ normal jusqu'à obtention d'un pH 1 et 5. En effet, les sels de K des acides volatils ont été transformés en acides volatils et sulfates de potassium. Le volume de $SO_4 H_2$ nécessaire est de 110 cm3. Après une agitation violente, nous

.../...

avons remis dans un réfrigérateur pour la nuit, et nous avons extrait avec 100 cm3 d'éther éthylique et 50 cm3 de pentane. Le résidu d'acide obtenu a été 2,593 g.

Remarque :

Avant l'évaporation de l'éther et du pentane, nous avons séché cette solution sur sulfate de Na anhydre et sec.

Les caractères physiques et chimiques des acides obtenus sont les suivants :

pH = 1,93

Densité = 0,95

Nous avons passé le produit obtenu dans l'appareil de chromatographie en phase gazeuse.

La distinction de l'appareil et le mode d'emploi ont été expliqués dans la chromatographie en phase gazeuse.

Le chromatogramme obtenu nous a montré que dans les matières volatiles d'arôme de pomme, on ne trouve pas d'acides organiques volatils libres.

.../...

VIII - CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE DES MATIERES CARBONYLEES D'AROME DE POMME

1 - Définition -

Il s'agit d'une chromatographie de partage avec en même temps absorption à la surface, de 0,25 à 1 mm. de la surface d'une plaque de verre aux différentes dimensions. Après avoir couvert le verre d'une couche plus ou moins épaisse, on la dessèche, on l'active par chauffage et on l'utilise en chromatographie ascendante.

La chromatographie sur couche mince est plus aisée que celle sur papier et on ne tient compte que de 3 facteurs : le pouvoir éluant du solvant, la polarité des substances à chromatographier et l'activité d'adsorption du gel utilisé.

La précision de cette chromatographie est plus nette que celle sur papier et sa durée est plus courte, 15 à 30 mn.

2 - Méthodologie générale -

a) Nettoyage très soigné des plaques,
b) Préparation d'une couche très homogène sur les plaques,
c) Dessication et activation du gel à une température convenable,
d) Préparation de ligne de base et du front du solvant,
e) Introduction de quelques microlitres des produits,
f) Migration des produits dans le solvant jusqu'au front du solvant.

3 - Matériel -

a) Micropipette,
b) Plaques de verre 20 x 20 cm.
c) Cuve à chromatographie,
d) Appareil à étalonner,
e) Gels et solvants convenables,
f) Etuve de 100 à 150°C.

4 - Méthode -

a) Préparation de 2-4 dinitrophénylhydrazone d'acétaldéhyde, comme la solution étalon ;

b) Préparation de 2-4 dinitrophénylhydrazone de notre arôme (méthode POIRET) (124) ;

c) Couvrir la plaque d'une couche de 0,5 mm. des différents gels ;

.../...

d) Dessication et activation des plaques dans l'étuve à 120°C pendant 30 mn.

e) Introduction des différents volumes 2-4, 6,8, 10 microlitres de la solution, 0,1 g. de 2-4 D.N.P. hydrazone dans 5 ml. de chloroforme;

f) Mettre dans les différentes cuves à chromatographie ayant les solvants avec les différentes concentrations, les différentes plaques ayant le même produit et le même gel.

5 - Interprétation des résultats -

a) Etude des différentes phases stationnaires.

Nous avons utilisé les gels de silice, silice terrée et d'alumine. La meilleure migration et la plus nette séparation sont obtenues avec le gel de silice.

b) Etude des différentes phases mobiles.

Nous avons utilisé du benzène et de l'éther de pétrole (60-80°C) (12) avec la concentration 25-75. Après comparaison, nous avons trouvé que la meilleure concentration existe avec le mélange 50-50 de 2 solvants.

c) Etude des différents volumes de la solution, 0,1 g. de D.N.P. hydrazone dans le chloroforme.

En utilisant les 2 - 4 - 6 - 8 - 10 microlitres de cette solution sur la ligne de base, on a trouvé que le volume de 4 microlitres est le plus satisfaisant.

d) Etude du R.F. corrigé.

Comme l'influence des différents facteurs sur la migration des produits n'est pas négligeable, nous sommes obligés d'utiliser un corps pur comme étalon et de définir la migration des différentes taches (R.F.) par rapport au R.F. d'étalon qui s'appelle $\frac{(RF)}{(RFE)}$

Nous avons trouvé le R.F. corrigé des différents produits purs avec l'acétaldéhyde comme étalon.

.../...

N°	Nom des produits	RF	RF corrigé par CH_3 CHO
1	Formaldéhyde (123)	0,52	0,75
2	Acétaldéhyde	0,69	1
3	$C_2 H_5$ CHO	0,95	1,47
4	$C_3 H_7$ CHO	1,11	1,60
5	n Aldéhyde valérique	1,19	1,70
6	Aldéhyde caproïque	1,26	1,82
7	Caproaldéhyde	1,31	1,9
8	Acétone	1	1,45
9	Formaldéhyde (127)	1	0,75
10	Isobutyraldéhyde	1,9	1,42
11	Méthyléthylcétone	1,5	1,12
12	3 Pentanone	2	1,5
13	2 -	1,76	1,31
14	Méthyle n valéraldéhyde	0,84	0,64
15	2 Hexane - 2 an	1,75	1,25
16	Cyclohexanone	1,14	0,85
17	2 Hexanol	2,18	1,64

6 - Conclusion -

Les matières carbonylées qui existent dans l'arôme de pomme sont nombreuses. Malgré tous nos efforts pour purifier et recristalliser ces matières, on trouve un traînement de la ligne des produits.

La majeure partie des matières carbonylées se composent de 4 taches avec les R.F. suivants :

N°	RF	RF corrigé par CH_3 CHO
1	0,25	0,45
2	0,57	1
3	0,72	1,30
4	0,95	1,74
CH_3CHO	0,55	1

En comparant les RF corrigés du produit avec celui des références, on trouve le résultat suivant :

- RF corrigé de 1 = Acétaldéhyde,
- RF corrigé de 1,3 = Caproaldéhyde, pentanone,
- RF corrigé de 1,74 = n valéraldéhyde,
- RF corrigé de 0,45 = Inconnu

.../...

IX - INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS SUR LA COMPOSITION DE L'AROME -

1 - Influence du solvant -

A partir des tableaux 20 et 23 indiquant les temps de rétention des produits purs, nous tirons les conclusions des chromatogrammes n° 22-23-24-25, qui sont résumées dans le tableau n° 23.

Le tableau 23 indique qu'en utilisant le solvant tel que le chlorure de méthyle, nous obtenons 13 pics essentiels avec un pourcentage assez élevé de solvant : 16 %. Le pourcentage des produits lourds qu'on n'a pas pu distinguer est de 15 %. Le nombre total de pics est de 23.

Le pourcentage d'éthanol, isopropanol et acétate d'éthyle est de 47 %, tandis que pour les autres produits, le pourcentage est faible.

Pour le chlorure d'éthylène, on trouve peu de produits volatils, tandis que l'extraction par ce solvant a un rôle très important sur les produits moins lourds (caproate, isoamyle, avec 15 %).

Le nombre total de pics est de 27.

Pour le pentane, on obtient plutôt des produits volatils. Néanmoins, le pourcentage des produits lourds et volatils est à peu près le même. Le nombre total de pics est de 25.

Pour l'éther éthylique, on obtient 30 % d'éthanol et isopropanol qui, par rapport à celui du chlorure d'éthylène et pentane, est très élevé. Le pourcentage des produits lourds est faible : 0,2 %.

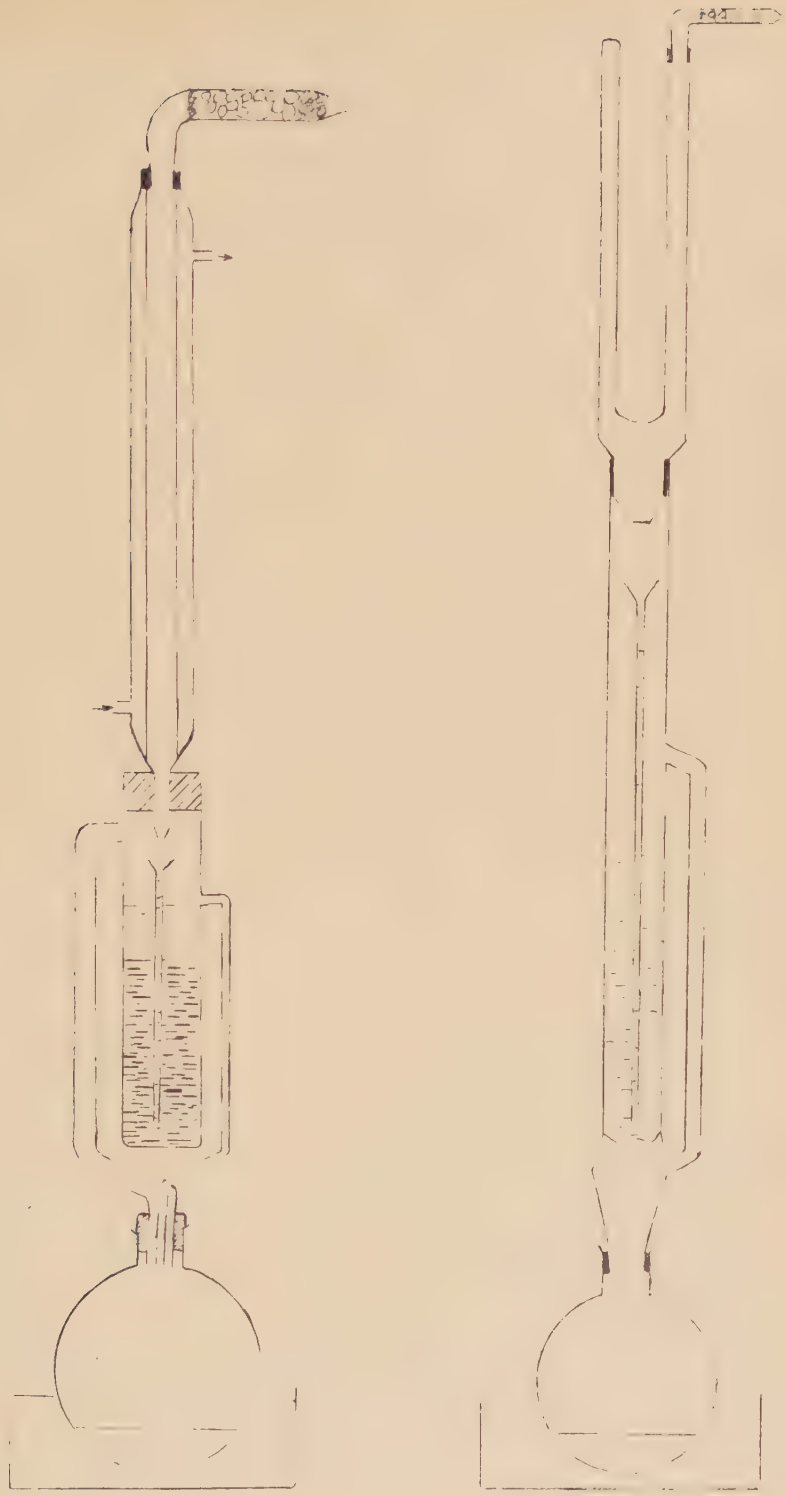
Le meilleur solvant est donc le mélange d'éther éthylique et pentane (possédant en même temps les caractères de solvants polaires et apolaires).

Le pourcentage de chaque produit est indiqué dans le tableau n° 23.

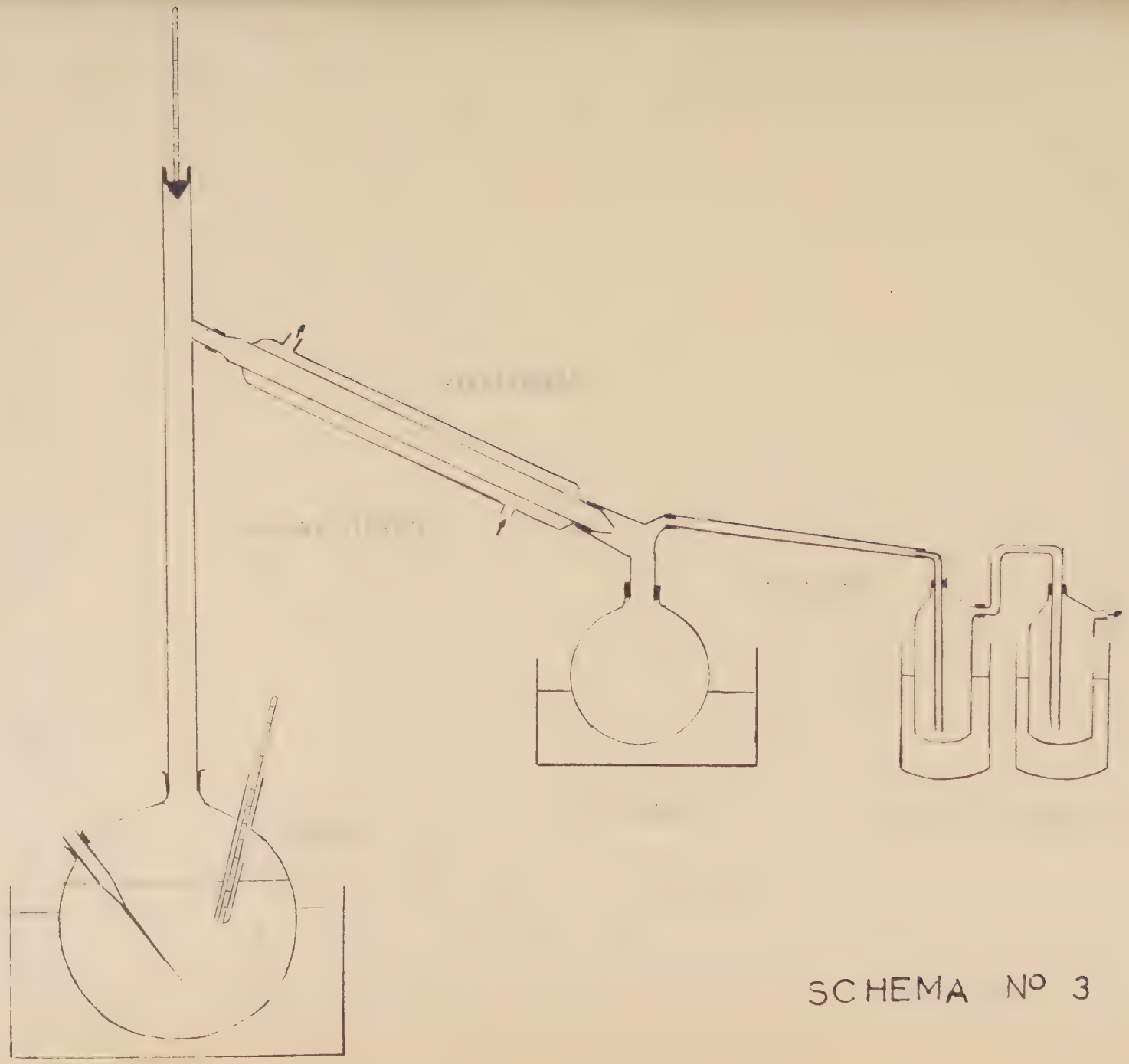
2 - Influence de la durée d'extraction -

Les tableaux n° 20 et 22, à la suite des distinctions des pics appartenant aux chromatogrammes n° 20-21 concernant la durée, 3 h. - 8 h. - 24 h. - 144 h. d'extraction du même concentré de pomme, indiquent que plus la durée d'extraction sera élevée, plus il y aura perte du poids d'arôme, perte de matières assez volatiles (par ex. chromatogramme n° 21 dont les pics 4, 5, 6, 7 ont disparu et ont été remplacés par un pourcentage assez élevé de produits lourds). Les pics inconnus de produits lourds montrent un pourcentage de 58,4 % de l'arôme pour un temps d'extraction de

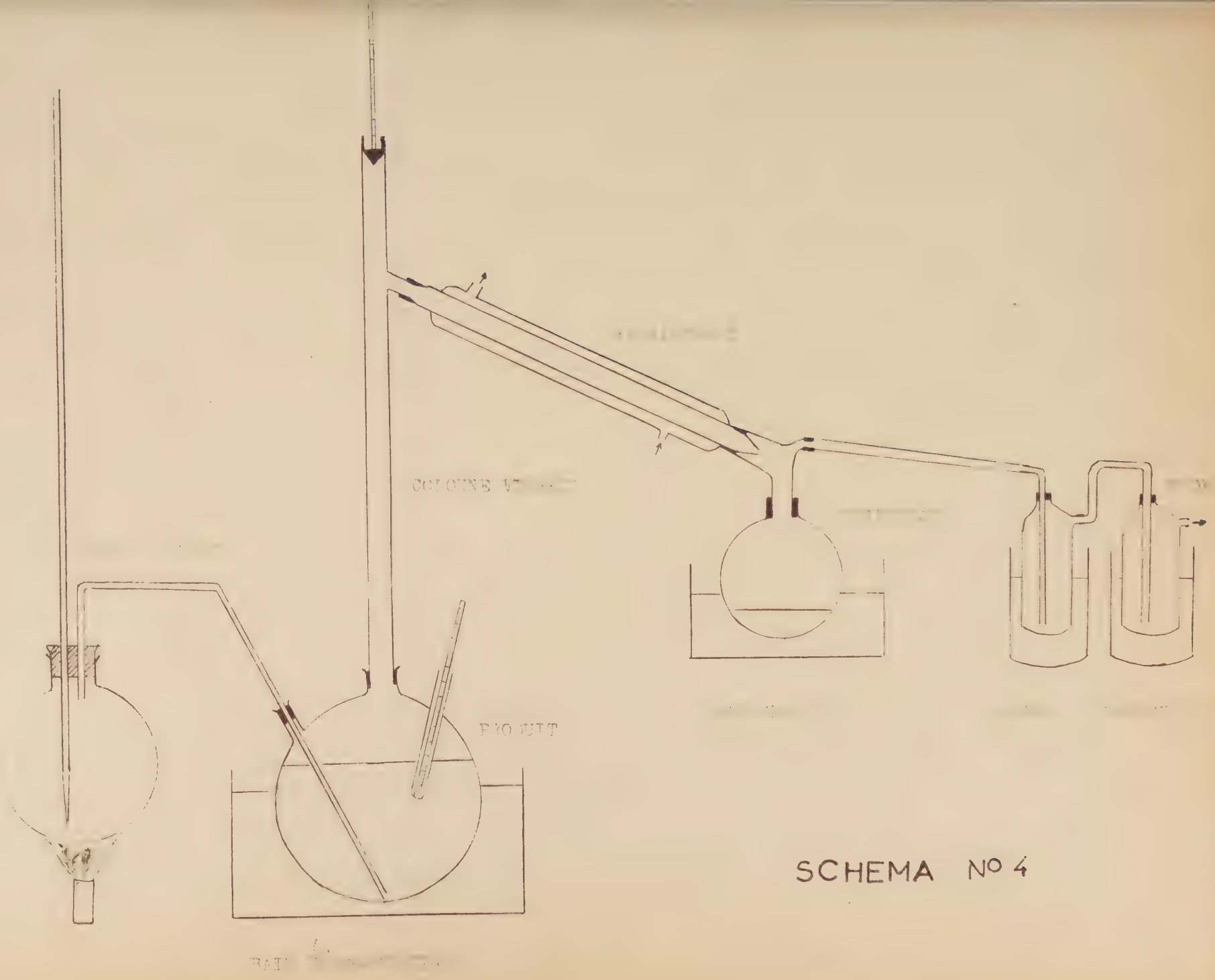
.../...



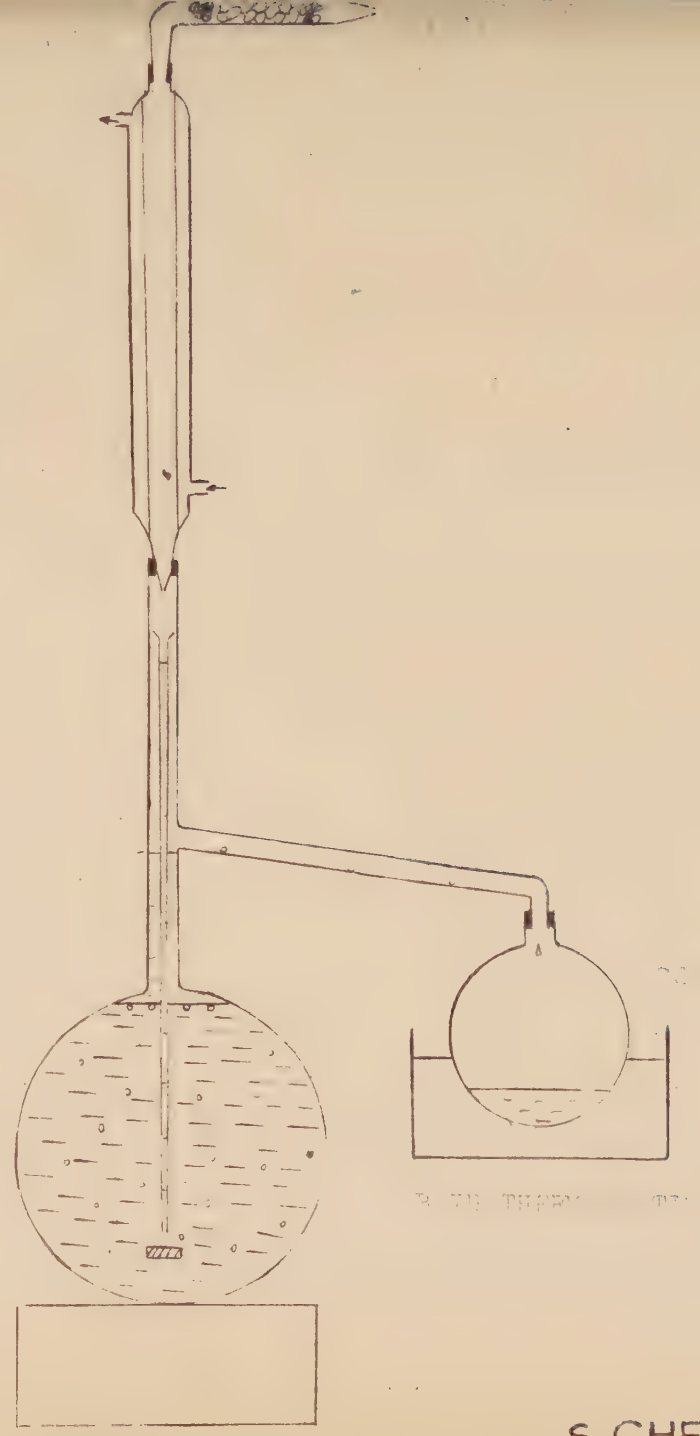
SCHEMA Nº 2



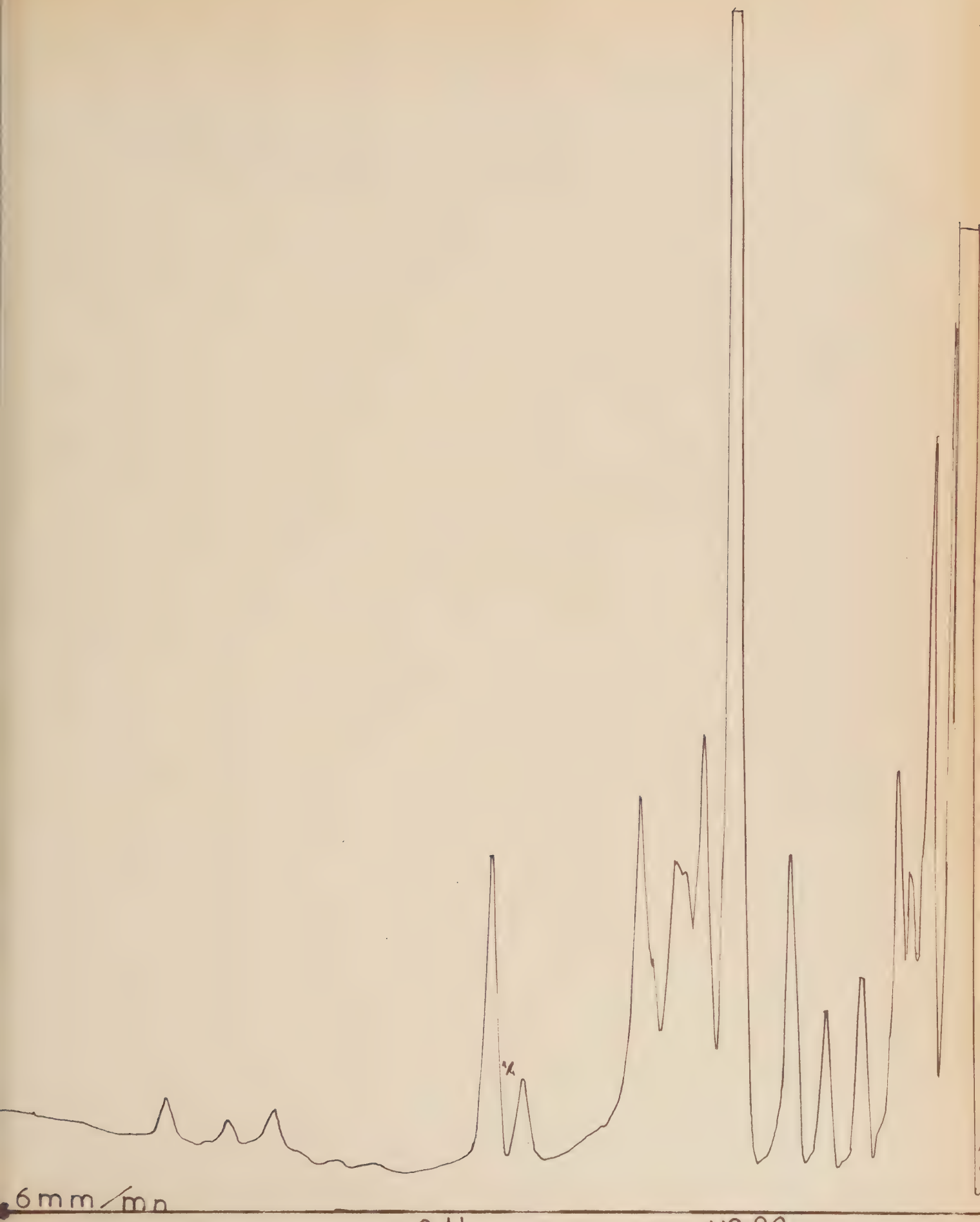
SCHEMA Nº 3

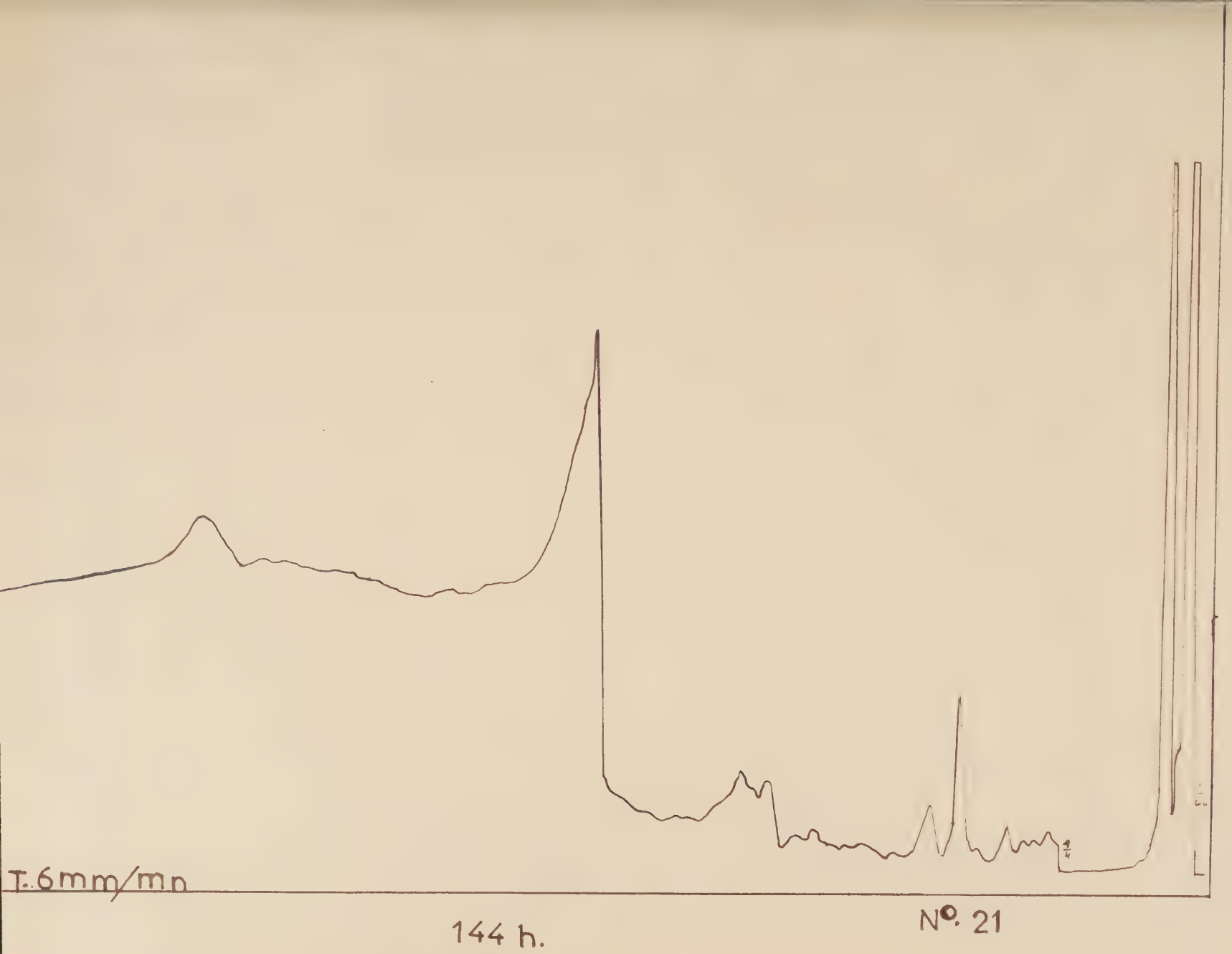


SCHEMA No 4



SCHEMA No 5

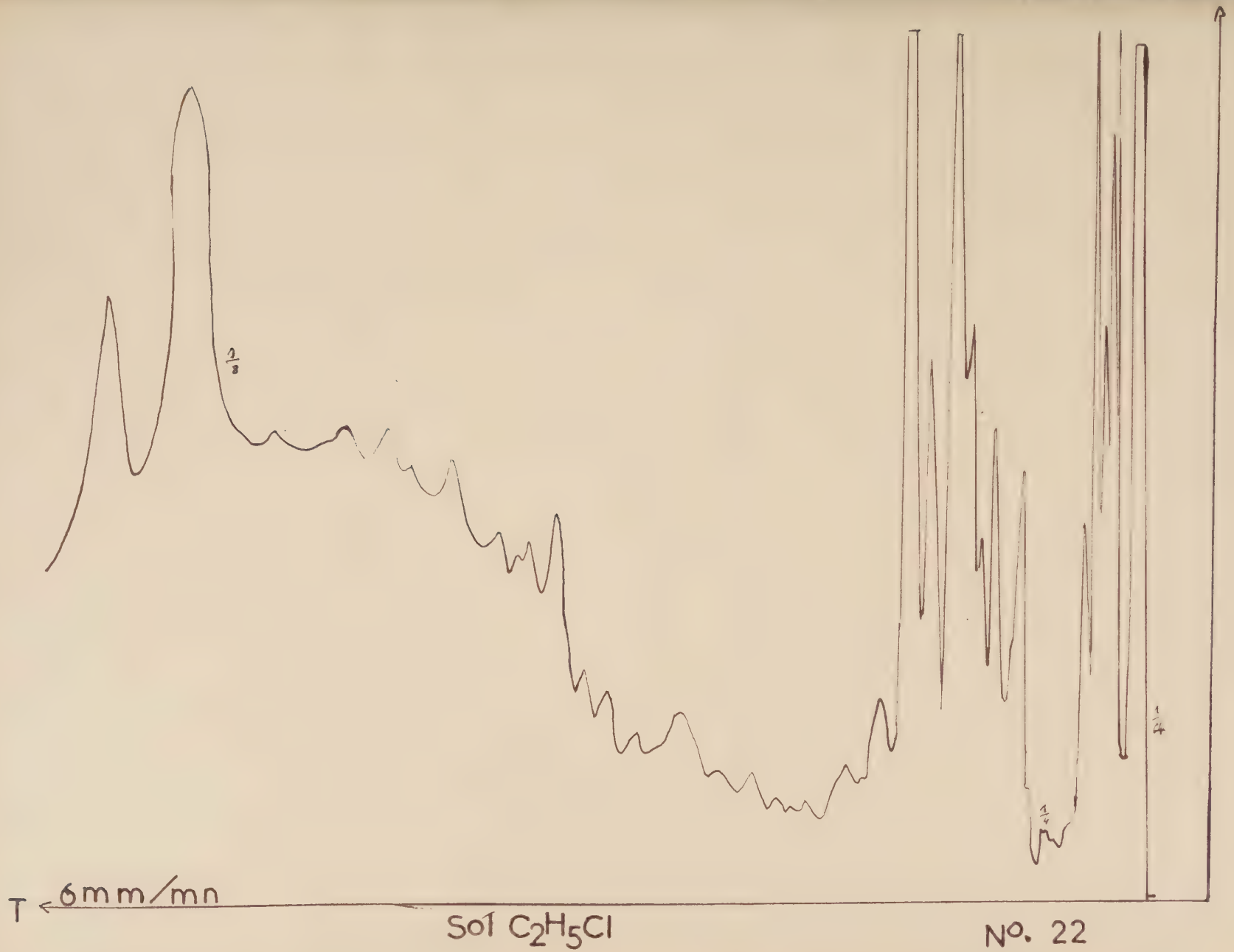

6mm/mn
2H
No 20


T. 6mm/mn
144 h.
N°. 21

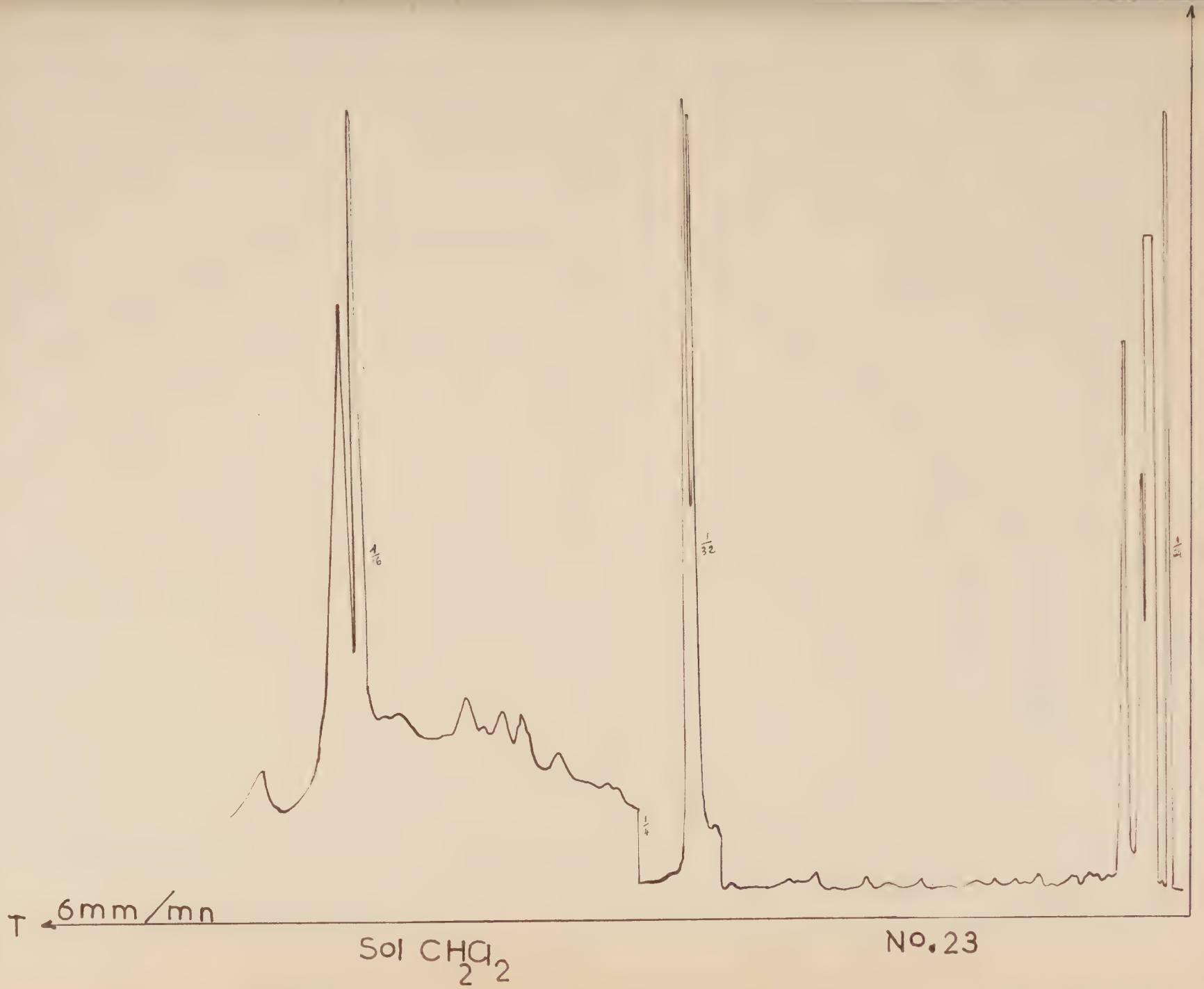
Influence de la durée d'extraction

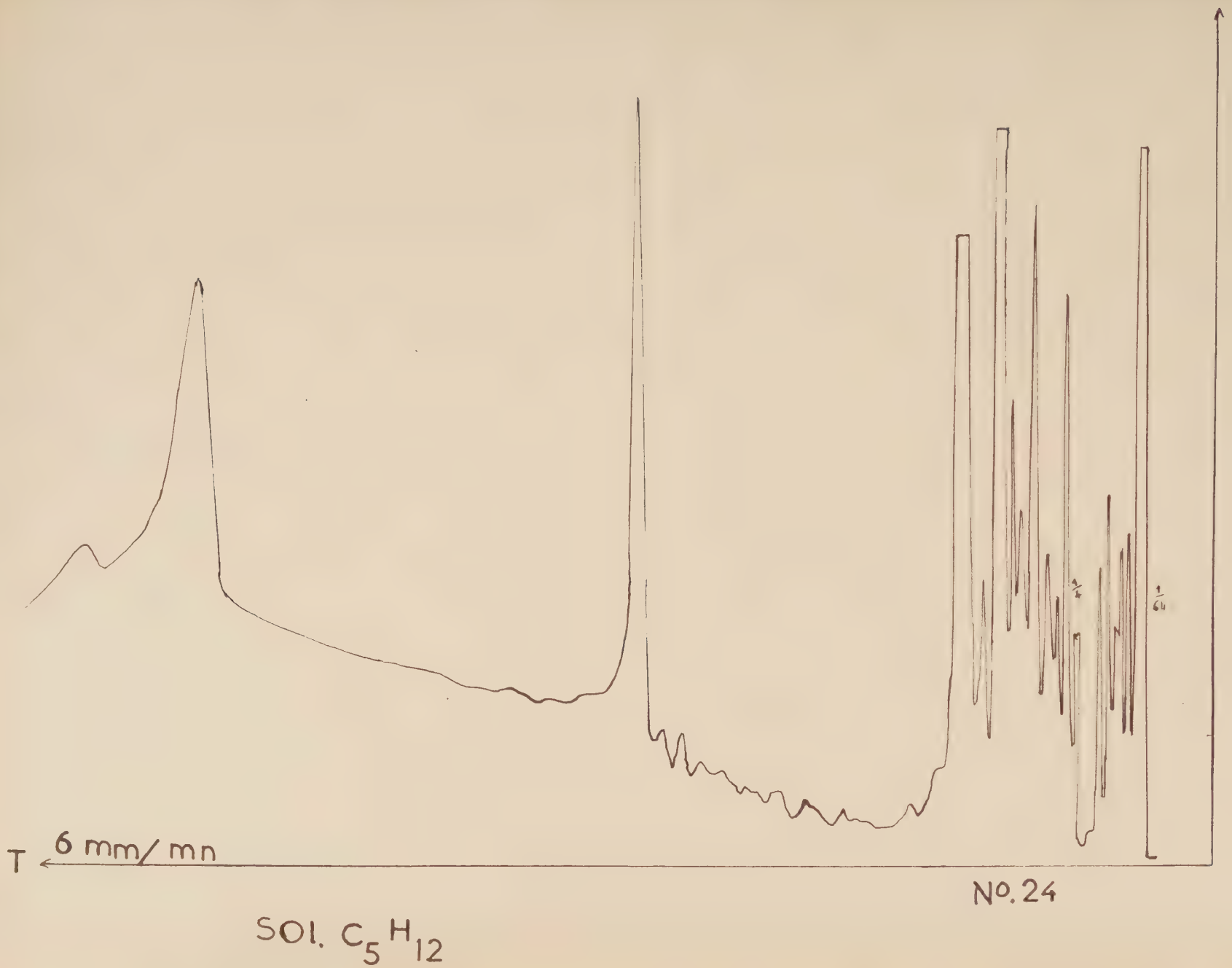
- Tableau n° 22 -

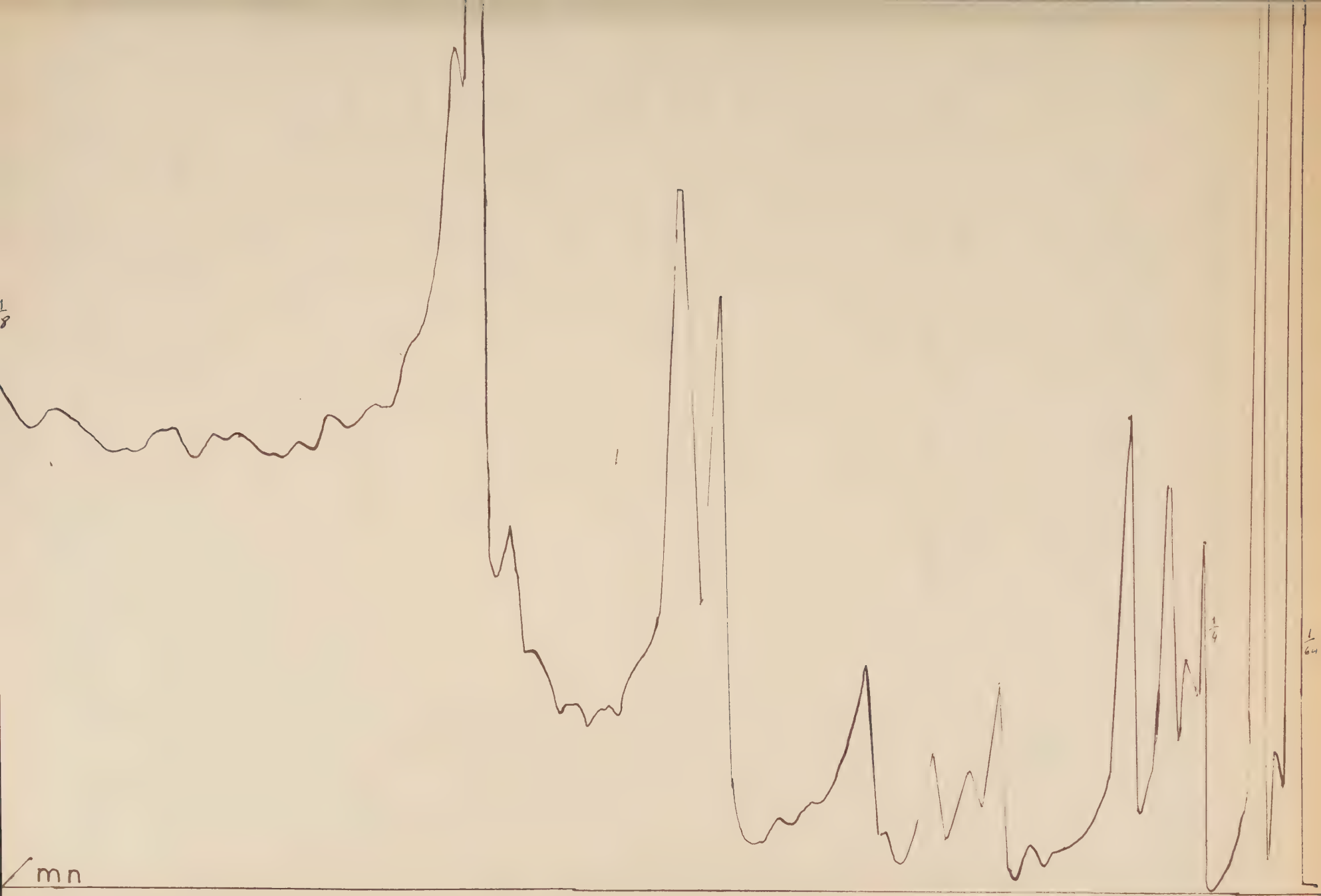
	Nom des produits	Pourcentage en extrayant avec les différences de la durée d'extraction			
		3 h	8 h	144 h	24 h
		14	21	49	50
	Acétate de méthyle + aldéhyde éthylique + méthanol	10	20	11,5	0,2
	Acétone + méthyléthylcétone	1,5	0,5	-	-
	Isopropanol + acétate d'éthyle + éthanol	6,5	30	25	64
	Propanol + isobutanol	3,7	0,2	-	-
	Acétate de butyle	3	0,2	-	-
	Méthyle + butanol + isopentanol	27	-	-	0,5
	Acétate d'isobutyle	10,8	0,3	-	0,1
	Aldéhyde butyrique	0,75	-	1	0,6
	Aldéhyde anylique + isohexanol	6,7	0,4	-	1,2
	Caproate de méthyle	-	-	-	-
	Pentanol	7,4	-	1,5	-
	Caproate de méthyle	0,1	-	0,7	-
	n Hexaldéhyde	0,1	-	0,1	-
	Isobutyrate d'éthyle	0,1	-	1,1	-
	Caproate de propyle	1	0,4	1,1	-
	Caproate d'isoanyle	5,7	0,5	-	0,4
	Pentanol	1	-	0,1	0,1
	Hexanol	-	0,4	0,5	-
	Diacétyle	-	0,01	0,1	-
	Pics inconnus	13,7	67	58,4	32,9
	Nombre total de pics	18	21	20	19



Sol C_2H_5Cl No. 22


1/16
1/32
1/4
1/32
T
6mm/mn
Sol CH_2Cl_2
No. 23


T
6 mm/mn
No. 24
SOl. C_5H_{12}

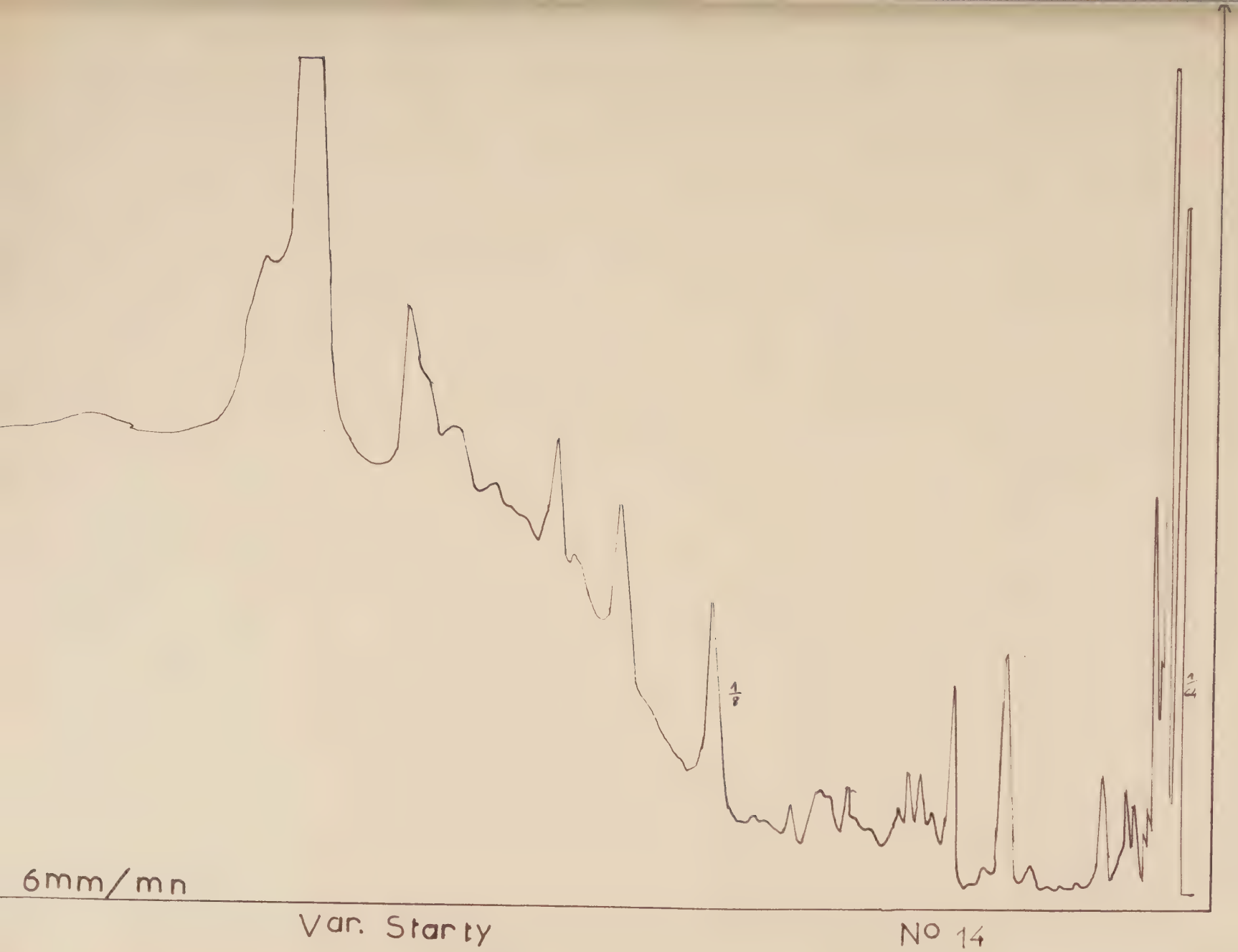


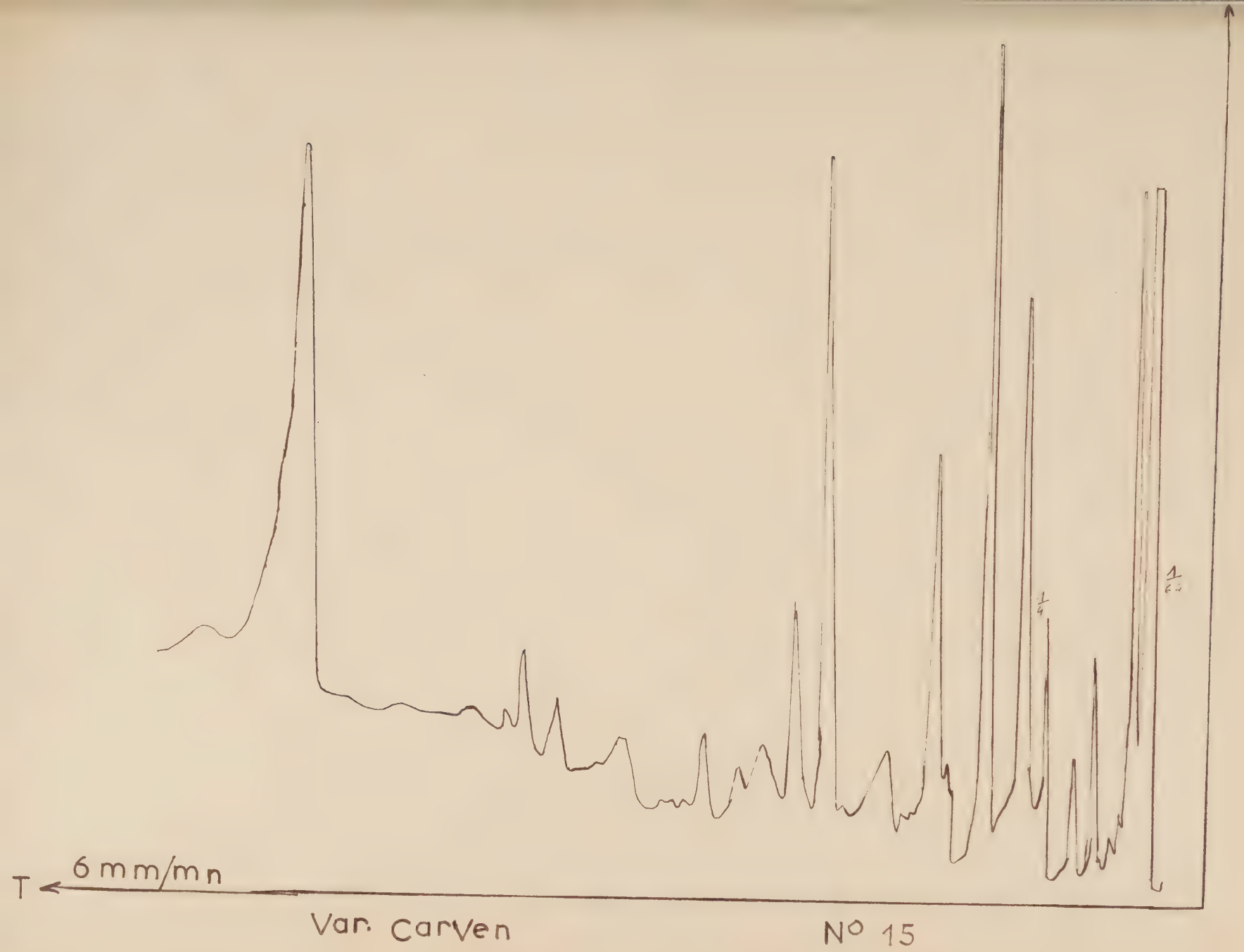
Sol. $C_2H_5OC_2H_5$ No. 25

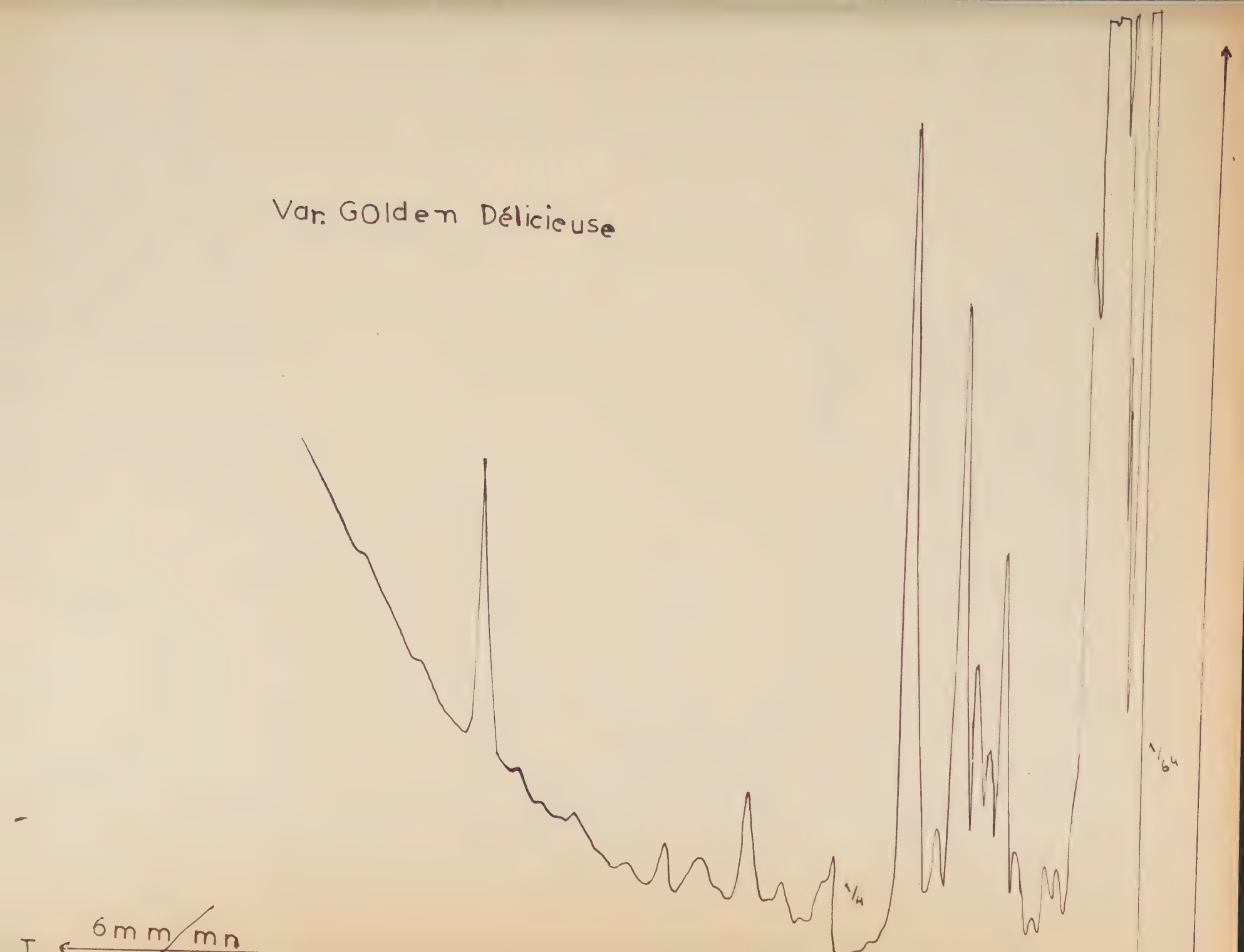
Influence des solvants

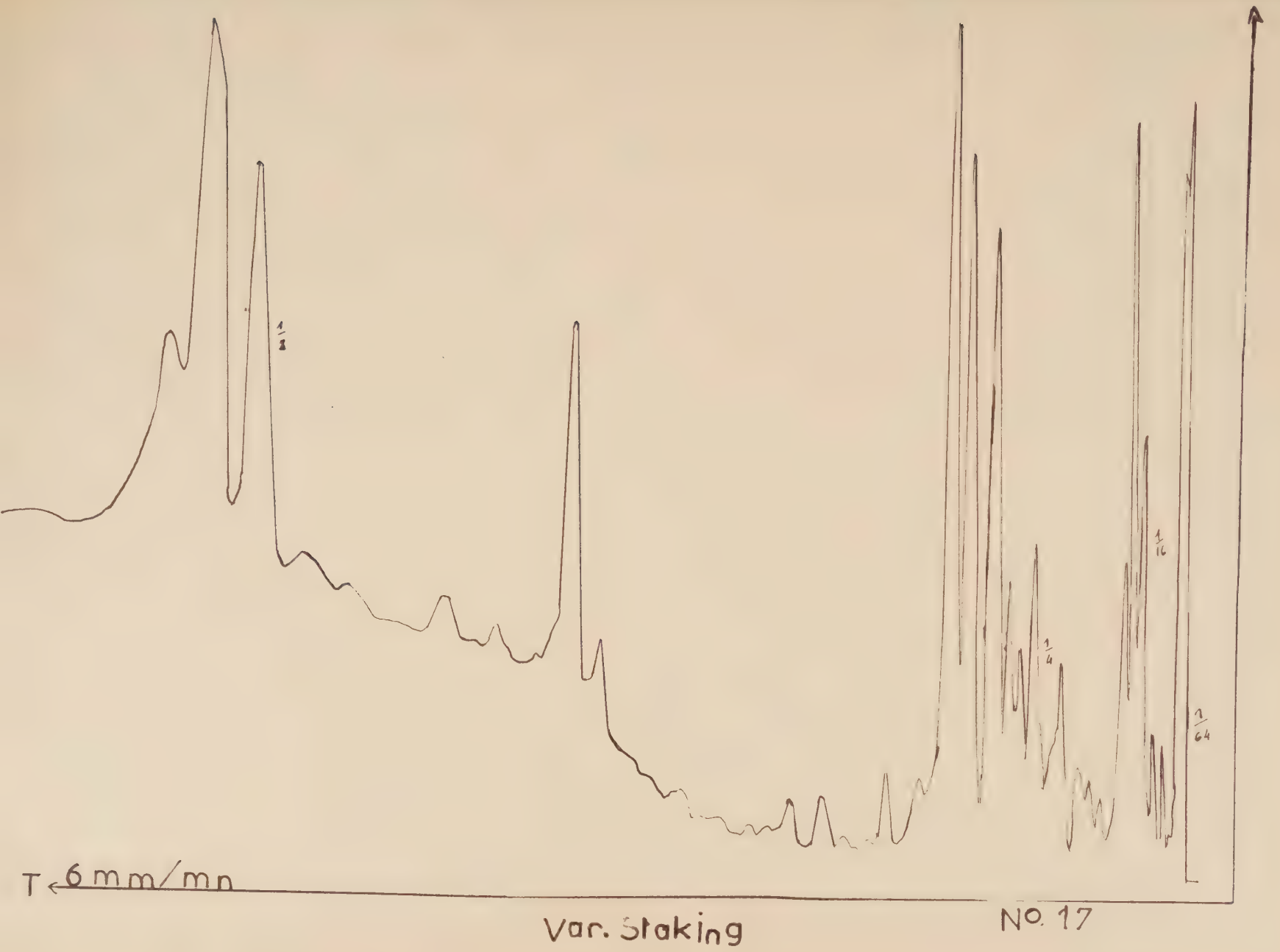
- Tableau n° 23 -

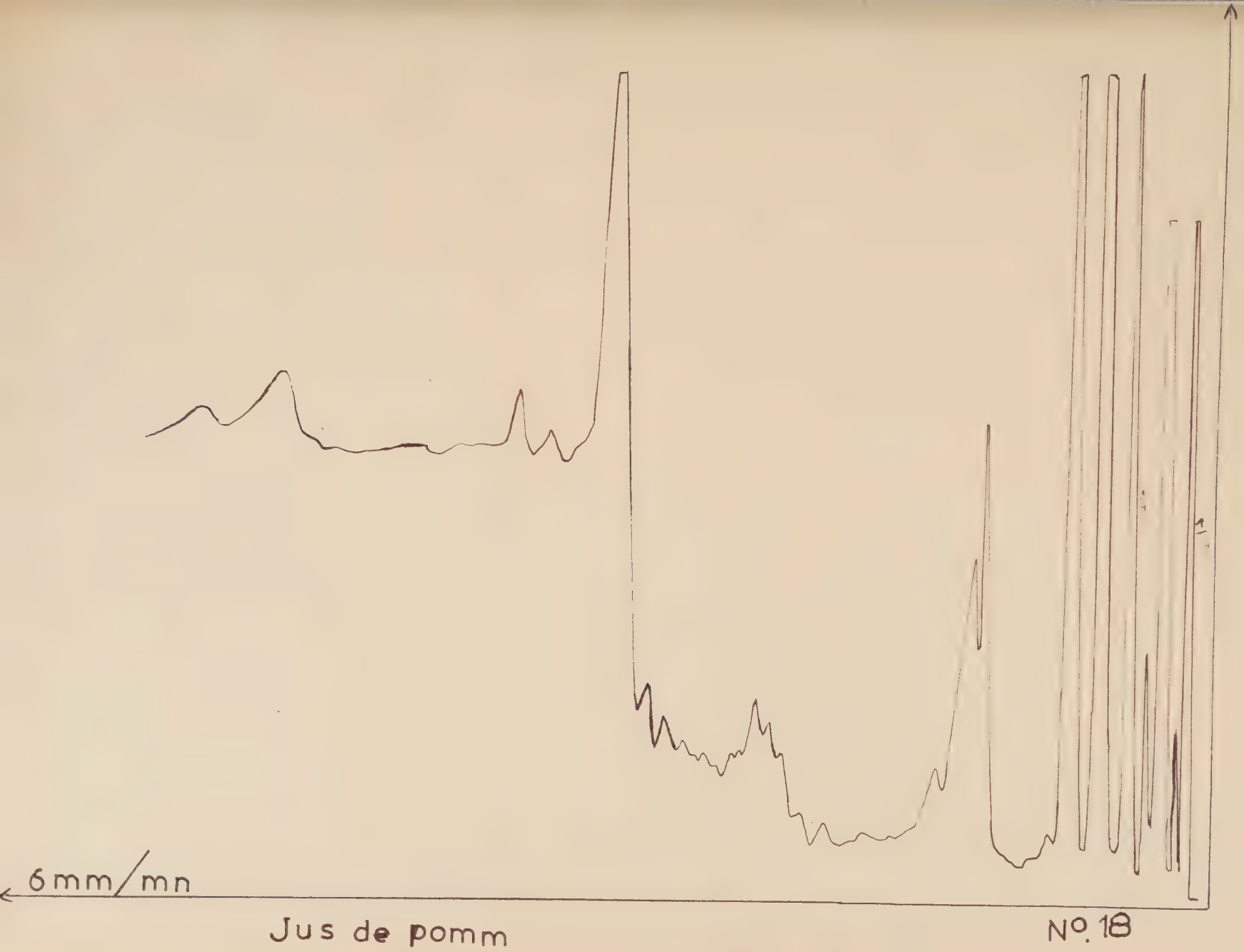
Numéros	Nom des produits purs	Pourcentage en extrayant avec les différents solvant			
		Ether éthylique	Pentane	Chlorure d'éthylène	[illegible]
		21	27	17	4
1	Acétate de méthyle + aldéhyde éthylique + méthanol	-	5,7	-	0
2	Acétone + méthyléthylcétone	0,5	5,5	3	16
3	Isopropanol + acétate d'éthyle + éthanol	30	4,5	3,5	47
4	Propanol + isobutanol	0,2	7,7	4,5	-
5	Acétate de butyle	0,2	-	3	0,
6	Méthyle + butanol + isopentanol	-	0,3	0,2	0,
7	Acétate d'isobutyle	0,3	1	-	-
8	Aldéhyde butyrique	-	0,6	0,15	0,
9	Aldéhyde amylique + isohexanol	0,4	1,4	3	0,
10	Caproate de méthyle	-	0,6	-	0,
11	Pentanol	-	2,4	5	-
12	Caproate d'éthyle	-	-	15	0,
13	Hexaldéhyde	-	-	11	0,
14	Isobulyrate d'éthyle	0,4	0,6	-	0,
15	Caproate de propyle	0,5	-	4	-
16	Caproate d'exanyle	-	4,1	15	-
17	Pentanol	0,6	-	-	0,
18	Hexanol	0,4	-	-	0,
19	Diacétyle	0,1	0,02	0,1	-
20 et suivants	Inconnus	66,4	64,2	22,8	32,
	Nombre total de pics	23	25	27	2

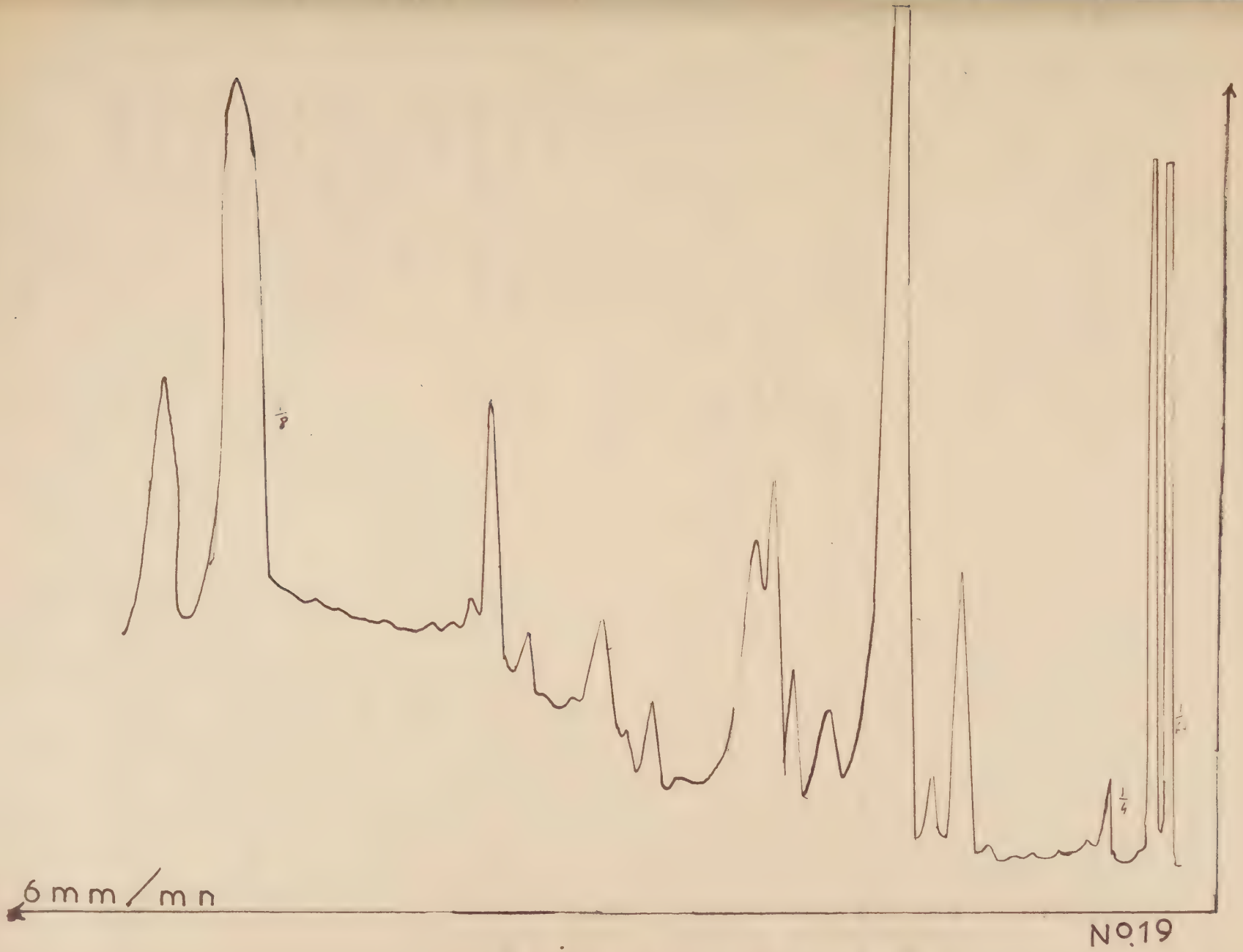

1/8
1/4
6mm/mn
Var. Starty
No 14


1/4
1/64
T
6 mm/mn
Var. Carven
N° 15


Var. Golden Délicieuse
1/4
1/64
6mm/mn


1/2
1/4
1/16
1/64
T ← 6 mm/mn
Var. Staking
No. 17


6mm/mn
Jus de pomm
No. 18



Residu de Jus de pomme

Les pourcentages des matières aromatiques dans les différentes variétés de pommes

- Tableau n° 21 -

Numéros	Nom des produits purs	Pourcentage dans les différentes variétés						
		Ether	Ether	Pentane	Pentane	Ether	Ether	Ether
		Jus de pomme	Résidu de jus de pomme	Starty	Starking	Golden	Carven	Concentré de jus
	Tr	29	31	30	42	32	39	49
1	Acétate de méthyle + aldéhyde éthylique + méthanol x	4	3,5	0,2	15	0,4	22	0,2
2	Acétone + méthyléthylcétone (Tr du produit brut)	–	–	4	7	8,5	–	–
3	Isopropanol + acétate d'éthyle + éthanol x	46	18,4	4	–	37	0,8	64
4	Propanol + isobutanol	8	–	5	2	5	0,8	1
5	Acétate de butyle	1,7	0,3	3,8	1,8	–	0,1	–
6	Méthyle + butanol + isopentanol	–	–	0,2	–	1	8,4	0,5
7	Acétate d'isobutyle	4	0,05	–	4	0,3	8	0,1
8	Aldéhyde butylique	–	–	0,3	–	0,1	–	0,6
9	Aldéhyde anylique	3,4	–	1,1	0,2	4	0,05	1,2
0	Caproate de méthyle	–	–	3,8	1,8	–	–	–
1	Pentanol	–	0,05	0,7	–	0,4	1,6	–
2	Caproate d'éthyle	–	–	0,3	0,1	1,1	–	–
3	n Hexaldéhyde	–	0,1	1,1	–	1	0,1	–
4	Isobutyrate d'éthyle	–	–	3	–	1,4	–	–
5	Caproate de propyle	–	2,5	–	–	–	–	–
6	Caproate d'isoanyle	1	–	3	0,3	0,4	0,004	0,4
7	x Pentanol	2	0,3	12	–	–	–	0,1
8	x Hexanol	–	–	0,3	–	0,1	0,7	–
9	Diacétyle	0,05	–	3	0,8	–	–	–
0	Inconnu	29,85	73,9	54	77	48,8	57,5	33
	Nombre de pics total	21	21	27	23	22	23	11

144 heures. Plus la durée d'extraction est élevée, plus le nombre de pics correspondant aux composés volatils diminue. La meilleure durée d'extraction, pour ces composés légers, est de 3 heures.

Le résultat est indiqué dans le tableau n° 22.

3 - Influence des différentes variétés de pommes -

Pour identifier les chromatogrammes n° 14-15-16-17-18-19, appartenant au résidu de jus de pomme, aux variétés Starking, Starty, Golden Delicious, Carven et concentré de jus, on a utilisé la méthode du temps de rétention des produits purs en comparaison avec le temps de rétention des pics. Nous avons vérifié le résultat obtenu par la théorie de programmation de température qui est indiqué dans les tableau n° 20-21, qui montrent que le nombre total des pics appartenant au jus de pomme est 21, au résidu 11, à la variété Starty 27, à la variété Starking 23, à la variété Golden 29, à la variété Carven 22 et au concentré 11.

Conclusion :

Dans le résidu, il y a une augmentation très élevée d'arôme lourd par rapport aux parties légères qui n'existent pas dans les autres chromatogrammes.

Dans la variété Starty : 4 % d'isopropanol (+ éthanol),
Dans la variété Golden, on obtient un pourcentage de :

- 37 %
- 64 % dans le concentré de jus,
- 46 % dans le jus de fruit.

Ce résultat indique une fermentation avant la pasteurisation du jus et du concentré à l'usine. Il y a un pourcentage assez élevé d'acétate d'isobutyle :

- 8 % dans Carven,
- 4 % dans Starking,
- 4 % dans le jus.

Dans le résidu et les autres variétés, ce pourcentage est négligeable.

Le pourcentage de caproate de méthyle est élevé :

- Chez Starty : 3,8 %
- Chez Starking : 1,8 %
- N'existe pas dans les autres chromatogrammes.

L'hexanol existe plutôt en très faible quantité entre 0,1 et 0,7 dans les

.../...

variétés de pommes, manque dans le jus et le concentré. De même pour le pentaldéhyde, le pourcentage est de 0,4 à 1,6 %, pour l'hexaldéhyde, les proportions vont de 0,1 à 1 %, pour l'aldéhyde butyrique, de 0,1 à 0,3 %, pour le caproate d'éthyle, de 0,1 à 1,1 %.

Ces pourcentages qui existent dans les pommes et manquent dans les jus et les concentrés, indiquent que ces matières sont contenues surtout dans la peau des pommes et n'entrent pas dans le jus. Comme nous avons utilisé la méthode d'entraînement à la vapeur d'eau, ces matières sont entraînées et piégées. Des produits existant en faible quantité dans une variété manquent dans les autres. Ceci constitue l'arôme spécial de chaque variété. Exemple : Isobutyrate d'éthyle pour les variétés Starty et Golden Delicious.

Le résultat est indiqué dans le tableau n° 21.

X - CONCLUSIONS GENERALES -

Pendant la durée de ce travail, je n'ai évidemment pas pu obtenir des résultats complets, ni sur la teneur de l'acide ascorbique dans les jus de pomme, ni sur le pourcentage de chacun des constituants de l'arôme. Il aurait fallu pour cela, travailler sur de très nombreux échantillons, en connaissant parfaitement la technologie de leur fabrication et multiplier les chromatogrammes sur diverses phases stationnaires, pour s'assurer que les diverses méthodes conduisent toujours aux mêmes conclusions.

Néanmoins, j'ai pu :

- Mettre au point une méthode de dosage de l'acide ascorbique, qui m'a donné satisfaction.
- A l'aide de cette méthode, j'ai précisé (fin du Chapitre II) certaines influences des traitements technologiques sur la teneur de ces jus en vitamines C.
- Identifier alcools, aldéhydes, cétones, esters dans les arômes des jus de pomme.
- Mesurer les indices d'arômes par une méthode de microdiffusion (selon Conway) pour laquelle j'ai défini les conditions standart de la mesure.
- Par chromatographie en phase gazeuse (catharomètre) en isotherme, j'ai identifié et mesuré en pourcentage de façon certaine, 6 pics, et avec programmation de température et ionisation de flamme, 20 pics.

J'ai étudié l'influence des conditions opératoires sur ces mesures, en sélectionnant les chromatogrammes de 15 produits, d'origine commerciale ou non.

On peut comparer la science à un bâtiment où chacun contribue à son édification par ses recherches ; j'espère que ce travail qui a cherché à grouper autour des problèmes posés par les jus de fruit, diverses méthodes modernes de technologie et de chimie analytique, apportera une contribution utile soit aux industries alimentaires, soit aux laboratoires de recherche.

1 - HEUBERT : Plante et parfum végétal T 1 (12-46) - PARIS -

2 - ANON : Flüssiges Obst 1963 V et VI (12-13) -

3 - RUYS A.H. : L'âme des fruits - Früchtsaft Union Berwiss - Tech Kommission - 4, 1, 6, 1962 -

4 - ANON : Flussiges Obst 1958 - 11 - 18

5 - ANON : Gerichtsurteil zum Begriff Naturrein bei Traubensaft Dtsch Lebensmittel Rdsch - 57 - 281 - 282 - 1961 -

6 - WINTER M., WILLHALM B., HINDER M., PALLUY E. : Unter Suchungen des flüchtigen Erdbeeraromas mittels der Kolonnen-und Papierchromatographie-Riechstoffe u. Aromen, 8 - 252 - 53 - 282 - 84 - 1958 -

7 - WINTER M., WILLHALM B., HINDER M., PALLUY E. : Perfumery and Essent Oil Rec. LONDON 49 - 250 - 55 - 1958 -

8 - HAAGEN-SMIT A.J., KIRCHNER J.G., DEASY C.L. and PRATER A.N. : Chemical Studies of Pineapple II Isolation and Identification of a Sulfur Containing Ester in Pineapple - J. Am. Chem. Soc. 67, 1651 - 52 - 1954 -

9 - HOLLEY R.W., STOYLA B. and HOLLEY A.D. : The Identification of some Volatile constituents of Concord Grape Juice - J. Agr. Res. 20 - 32 G 339 - 1965 -

10 - POWER F.B. and CHESTNUT U.K. : The Occurence of Methylanthranilate in Grape Juice - J. Am. Chem. Soc. 43 - 1441 - 42 - 1921 -

11 - ANON : Physicochemical Research on Flavor Anal Chem. 30 Febr. - Page 17 A - 30 A - 1958 -

12 - LUTHI : Das Aroma der Fruchtsäfte - Seine Gewinnung und Erhaltung-Schw. Z. Obst u. Weinbau - 67 - 513 - 17 - 537 - 40 - 559 - 63 - 1958 -

13 - HAAGEN-SMIT A.J., HIROSAWA F.N. and WANG T.H. : Chemical Studies on Grapes and Wines I. Volatile Constituents of Zinfandel Grapes (Vitis Viniferavar, Zinfaudel Food Research - 14 - 412 - 480 - 1949) -

14 - BÜCHI W., ULLMANN F. : Uber Zusammenhänge zwischen Geschmacks veranderungen von Obstsäften und deren Gehalt an Diacetyl und Acetoin Schweiz - Z. Obst und Weinbau 67 - 459 - 62 - 1958 -

15 - MEHLITZ A., DREWS M. : Vorkommen und Entstehung Rol in Traubensaften und Apfelsaften und drans hergestellten Konzentraten - Flüssiges Obst-26 - 14 - 18 - 1959 -

16 - BERNHARD R.A. and MARR A.G. : The Oxidation of Terpenes - I. Mechanism and Reaction Products of D. Limonene Autoxidation - Food Research 25, 517 - 30 - 1960 -

17 - KIRCHNER J.G., MILLER J.M. and KELLER G.J. : Separation and Indentification of some Terpenes by a New Chromatic Technique - Anal Chem. 23, 420 - 25 - 1959 -

18 - PROCTER B.E. and KENYEN E.M. : Objective Evaluation of Odor Deterioration in Orange Oil Food Technol 3, 387 - 92 - 1949 -

19 - RUYS A.H. : L'âme des fruits - In : Fruchtsaft-Union. Ber. Wiss - Techn. Kommission 4, 1 - 6 - 1962 - Juris - Verlag - ZURICH -

20 - MASUROVSKY B.I. : Research Tangerines - Their use in Scherbets an Ice Cream Trades 40, 2 - 56 (1944) -

21 - BECK E. : Zur Frage Verkerhrsfähigkeit Alkoholfreier Getränke aus Rosinen - Ind. Obst. u. Gemüseverw. 48 - 19 Jan. 1958 -

22 - BENK E., WILD : Uber Bergamotte Bergamottsaft und Bergamottöl-Fruchtsäft Ind. 1 6 23 Jan. 1961 -

23 - KRONER R. : Use of Essential Oil in Candy. Am. Perf. 61 - 2 Jan. 1953 -

24) - Mc PHERSON G.W. et Collaborateurs : Recovery of Fruit Essences in Preserve Manufacture
25) Food Techn. 6 - 6 June 1952 -

26 - Eng. 25 - 4 - 53 -

27 - MEINERI P.A. : Sulla azione disinfettante ed Antitubercolare dell' essenzia di bergamotto e su di un suo derivato in chirugia Riv. et Essence 37 - 12 - 1955 -

28 - FESNAU M. : Aromatherapie Ind. Parf. 9, 11 Nov. 1954 -

29 - KINIECIAK T.C., FARREL F.T. : Dry Imitation Vinegar U.S. - Pat. 2 - 2, 696, 441, 7, 12, 1955 -

30 - ANON : Developpements to Watch Food Eng. 32, 3, 1960 -

31 - BIEDERMANN W. : Oxydationen in Obst und Obstsäften Mitt Gebiete Lebensmittelunters u. Hyg 47, 86, 105 - 1956 -

32 - MEHLITZ A. und GIERSCHNER K. : Unveröffentlicht (Bericht an Bundesministerium für Ernahrung Landwirtschaft und Forsten 1, 6, 60) -

33 - MEHLITZ A., DREWS H. : Vorkommen und Entstehung von Oxymethylfurfurol in Traubensäften und Apfelsäften und daraus hergestellten Konzentraten Flussiges Obst 26 - V 14 - 18 - 1959 -

34 - KOCH J. und KEESAAT R. : Zur Frage der Naturreinheit von Fruchtsäften-Dtsch Lebensmittel-Rdsch 55 - 246, 251 - 1956 -

35 - KOCH J., SCHANDERL H., DRACZYNSKI M., SCHIFFNER G. : Uber die Milchsäurebildung bei der Süssmostlagerung im Kohlensäuredruck - Tank. Z. Lebensmittelunters. u. Forsch - 97, 17, 24, 1953 -

36 - DIMICK K.P., PONTING J.D., MAKOWER B. : Heat Inactivation of Polyphenolase in Fruit Purees, Fook Tech. 5, 237, 41 - 1951 -

37 - KOCH : Neuzeitliche Erkenntnisse auf dem Gebiet der Süssmostherstellung-Verlag Sigurd Horn, FRANKFURT, 2 Auflage 1956 -

38 - POLLARD und MITARB : Inaktivierung von Pektolytischen Enzymen Durch Phenolische Substanzen in Früchten - Chem. and Industry - p. 952 - 1958 -

39 - WACHOLDER K. : Uber Ascorbinsaüre Oxydationsvermögen Pflanzlicher Extrakte Bioch. Z. 312, 394, 432, 1942 -

40 - BIEDERMANN W. : Oxydation in Obst und Obstsäften mit Gebiete Lebensmittelunters Hyg - BERN 47, 106, 112 - 1956 -

41 - Von FELLENBERG Th. : Uber den Nachweis und die Bestimmung des Methyl - Alkohols, sein Vorkommen in den verschiedenen Nahrungsmitteln und das Verhalten der Methylalkoholhaltigen Nahrungsmittel im Organismus - Biochm. Z. 85, 45 - 161 - 1918 -

42 - SOMMER H. : Uber das Physiologische Schicksal des aus Pektin freigemachten Methylalkohols - Ind. Obst und Gemüseverwert - 47, 172, 73, 1962 -

43 - LUTHI H. : Zur Diskussion über die Giftigkeit des Methanolgehaltes von Fruchtsäften - Flüssiges Obst 29, V, 29, 32 - 1962 -

44 - MEHLITZ A.U., DREWS H. : Entstehung und Bedeutung von Methylalkohol in Fruchsäften - Flüssiges Obst. 27, IV, 6, 9 - 1960 -

45 - HEIMANN W. : Neuere Ergebnisse zur Wirkungsweise von Polyphenolassen-In : Internat - Fruchtsaft - Union - Ber - Wiss-Techn. Kommission 4, 271, 286 - 1962 - Juris-Verlag, ZURICH -

46 - LUTHI H. und HOTZ E. : Uber die Verwerdung von Askorbinsäure in der häuslichen und bäuerlichen Süssmosterei-Schweiz - Z. Obst und Weinbau 69, 506, 508 - 1960 -

47 - UNDERKOFLER L.A. : Properties and Applications of Glucose Oxydase Conserva. 9, 149, 156 - 1959-1960 - Ref. Fruchsaft. Ind. 7, 69, 1962 -

48 - SIEGRIST H. : Aufbau, Arbeitsweise und Gesichspunkte für die Auswahl von Eindampf und Aromagewinnungs - Anlagen·Fruchtsaft Ind. 5, 215, 225 - 1960 -

49 - HAUSCHILD W. : Der heutige Stand des Dünnschichtverdampfers - Techn. Rdsch - BERN - 1958 - Nr. 30.

52 - MAUTNER M. : Entlüftung, Pasteurisation und Konzentration von Fruchtsäften mit dem " Centri-Therm " - Wärmeaustauscher. In : Int. Fruchtsaft - Union, Ber - Wiss - Techn. Kommission 3, 97, 115 - 1961 - Juris Verlag - ZURICH -

53 - PILNIK W. : Die Aromarückgewinnung aus Obst und Fruchtsäften - Fruchtsaft Ind. 3, 11, 20 - 1958 -

54 - MAZUYER + Essences naturelles et parfums 44, 52 -

55 - MAZUYER : Pratique en Chimie Organique -

56 - JEANCARD : Parfum - 15 - 22 -

57 - HEUBERT : Plante et parfum végétal 22 - 28 -

58 - HEUBERT : Plante et parfum végétal 28 - 32 -

59 - DELANGER : Essences naturelles et parfum 42 - 45 -

60 - GREVERS G. : Symposium de Berne p. 324 - 335 - 1962 - Juris Verlag - ZURICH -

61 - MILLEVILLE + Present Status of the Manufacture and Use of Volatile Fruit Concentrates- Fruit Products - J. 27, 99 - 102, 121 - 1927 -

.../...

62 - WALKER L.H., DATTERSON D.C. : A laboratory Scale Fruit Essence Recovery Unit Food Tech. 9 - 2 p. 87 - Fev. 1955 -

63 - FOX H. : Pear Juice Concentrate Food, 26, 308, 192 - Mai 1957 -

64 - BUSA G. : Entlüfter und Aromarückgewinner für Fruchtsäfte 4 Internat - Fruchtsaft Kongr. Vorbericht p. 265 - STUTTGART - 1956 -

65 - FESSLER : Recovery of Volatile Flavor from Fruit Juice - U.S. Pat. 2 - 214 - 5 73 - 1956 -

66 - KELLER G.J. : Recovery of Volatile Flavoring Oil - U.S. Pat. 2 - 729 - 264 - 1956 -

67 - KIRCHNER J.G., MILLER J.M. : Volatile Watersoluble and Oil Constituents of Valencia Orange Juice - J. Agr. Food Chem. 283 - Apr. 1957 -

68 - DIMICK K.P., SCHULTZ T.H., MACKOWER B. : Incorporation of Natural Food Flavors into Juice Powder-II - Concentration and Locking of Concord Grape Flavor Food Techn. 11, 12, 662 - Déc. 1957 -

69 - ANON : Odeurs et parfums 12 - 28 -

70 - LEDERRE : Travaux récents sur la chimie des parfums d'origine animale - 40 - 42 -

71 - ANON : Parfum et pharmacie 11 - 49 -

72 - BEDOUKIAN : Perfumery Synthese and Isolant - 41 - 49 -

73 - ANON : Odeur et parfum - 40 - 42 -

74 - ANON : Science et technique de parfum - 60 - 62 -

75 - JEANCARD Paul - Parfums Chimie et Industrie - 42 - 60 -

76 - HEAM : Saveur, bouquet et parfum - 28 - 32 -

77 - LEDERRE : Parfum animal - 21 - 24 -

78 - PARESSANT : Parfum et Pharmacie - 12 - 18 -

79 - MULLER + Parfum synthétique - 14 - 18 -

80 - POUCHER : " " - 11 - 28 -

81 - FOUQUET : Parfum technique - 12 - 32 -

82 - BOSSHARD : Parfum Violette - 32 - 40 -

83 - TAVEL : " " - 13 - 21 -

84 - FEIGL and STARK : Einige Verbesserungen von Nachweisen in der organischen Tupfelanalyse - Mikrochi Acta, 996 - 1003 - 1955 -

85 - WASICKY und FRECHDEN - 1937 - Use of Spot Plate Test in the Examination of drugs Aldéhydes and Amine Test for the Recognition of Ethercal Oils Microchi Acta, 1 - 55 - 63 - Chem. Abstr. 31 - 5944 - 1937 -

/...

86 - FEYL F. - 1956 - Spot Tests in Organic Analysis Sth Eng Ed Ralph E. Oesper Tranes Elsevier Publ. Co NEW YORK 616 PP.

87 - RALLS J.W. - 1960 - A rapid method for semiquantitative Determination of Volatile Aldehydes Ketones and Acids Flash Exchange gaz Chromatography - Anal Chem. 32 - 332 - 336 -

88 - HANKINSON, HARPER, MIKOLAYAR - 1958 - Gaz liquid Chromatography Method for Volatile Fathy Acids in Milk - J. DAIRY Sciences 41 - 1502 - 1957 - Anal Abst 6 - 3193 - 1959 -

89 - HUGER R.B. : Chemical Studies on the Herring Chipas Harengus the Lower Fatty Acids J. Scienc. Food Agr. 11 47 - 53 - 1957 -

90 - STEAM et HAWKE : The Fatty Acids of Butter Fat and the Volatile Acids formed on Oxydation - J. DAIRY- Research 24 - 366 - 37 - 1960 -

91 - FESSLER : Helvetica Acta -

92 - POWER : Volatile Compounds Produced by Apples Aldehydes and Cetones - J. Science Food Agr. - 7 Juin 1956 -

93 - MEHLITZ, MATZIK : L'arôme de jus de pomme - Flüssiges Obst 1958 - Octobre p. 21 - p. 397 - 402 -

94 - WEHMER W. und HADDERS et collaborateurs : Handbuch der Pflanzenanalyse von Klein G. - 2 Band - 1° Teil 5 - 246 - 247 - Springer Verlage Wien -

95 - MEIGH D.F. : Moderne Methoden der Pflanzenanalyse von Paech, Rund und Tracey M.V. 2 Band - S. 416 - Springer Verlage BERLIN - BOTTINGEN - HEIDELBERG - 1955 -

96 - MEIGH D.F. : Moderne Methoden der Pflanzenanalyse von Paech K und Tracey M.V. 2 Band 1955 - 411 - Verlage BERLIN - GOTTINGEN - HEIDELBERG -

97 - MEIGH : Volatile Compounds Produced by Apples J. Science Food Agr., 314 - 318 - 1956 -

98 - RALLS : Rapid Method for Semiquantitative Determination of Aldehydes Ketones of Flash Exchange gaz Chromatography Anal Chem. 32 - 332 - 336 - 1960 -

99 - PIPPEN et ses collaborateurs : Volatile Carbonyls Compounds of Chicken I Compounds Abstained by Air Entrainement - Food Research 23 - 103 - 113 - 1958 -

100 - STRUCK H. : Microchem. Acta Heft 7 - 8 - 1956 - 1277 -

101 - SCHULTE et ses collaborateurs : Fette und Seifen - 57 - 1955 - 36 -

102 - KELLER et ses collaborateurs : J. Amer - Chemi. Soc. 72 - 1950 - 1867 -

103 - RICE et ses collaborateurs : Analyt. Chemi. 23 - 194 - 1951 -

104 - HENELIN et ses collaborateurs : J. Science Research 5 B - 328 - 1952 -

105 - SCHMIDT et ses collaborateurs : Anal Chem. 28 - 249 - 1956 -

106 - BUYSKE et ses collaborateurs : Analyt, Chem. 28 - 911 - 1936 -

.../...

107 - LYNN et ses collaborateurs : Analyt. Chem. 28 - 133 - 1958 -

108 - JAPPIEN et ses collaborateurs : U. Forsch - 104 - 393 - 1956 -

RALLS et ses collaborateurs : Flash Exchange Gas Chromatography for the Analysis of Potential Flavor Components of Pears - J. Agr. Food Chem. 8 - 141 - 143 -

109 - GALASCH et ses collaborateurs : J. Amer. Chem. Soc. 71 - 2804 - 1949 -

110 - STANLEY et ses collaborateurs : Determination of the Relative Concentration of the Major Aldehydes in Lemon, Orange Products - Anal Chem. 32 - 1047 - 1961 -

111 - WINTER, SUNDT : Analyse de l'arôme de framboises et fraises - Helvetica Chem. Acta 2193 - 2207 - 1962 -

112 - JAMES A.T. and MARTIN A.J.P. - 1952 - Gas Liquid Partition Chromatography the Separation and Microestimation of Volatile Fatty Acids - 50 - 679 - 690 -

113 - MARTIN et SYNGE - 1941 - A New Form of Chromatography Two Liquid Phase 1 - A Theory of Chromatography 2 - Application of the Microdetermination of the Higher Monoaminoacids in Protein - J. 35 - 1358 - 1368 -

114 - GRIMER E. : Application of chromatography Methods of Separation of Gases and Determination of Adsorption Energies Z Elektreche 55 - 66 - 70 - Chem. Abst. 45 9334 L - 1951 -

115 - CROLAY M.J.E. 1958 - Theory of Chromatography in Open and Coated Tubular Columns with round and rectangular Cross Section in Gas Chromatography D.H. - PP. 36-53 NEW YORK Academy Press -

116 - KEULENAN et ses collaborateurs : Gas Chromatography 234 PP - NEW YORK REINHOLD -

117 - JOHEN ATAMAYS et NAVES : Analyses of Rose Oil by Vapourphase Partition Chromatography and by Infra Red Spectroscopy Perfumery Essent Oil Record - 49 - 290 - 296 -

118 - STANLEY W.L.R. et ses collaborateurs - 1961 - Determination of the Relative Concentration of the Major Aldehyde in Lemon, Orange and Grape Fruit Oils by Gas Chromatography - J. Food Science 26 - 43 - 48 -

119 - MEHLITZ A. und GIERSCHNER K. : Beitrag zur Qualitätsbeurteilung von Aromakonzentraten aus Fruchtsäften - Riechstoff und Aromen 11 80 - 82 - 1961 -

120 - MEHLITZ A. und GIERSCHNER K. : Beitrag zur Qualitätsbeurteilung von Aromakonzentraten und Aromadestillaten aus Fruchtsäften - In : Int. Fruchtsäft - Union - Ber. Wiss - Techn. Kommission 3 - 51 - 62 - 1961 - Juris Verlag - ZURICH -

121 - MEHLITZ A. und MATZIK B. : Über Aromastoffe in Apfelsäften - Ind. Obst. und Gemüseverwert - 42 - 359 - 364 - 1957 -

122 - MEHLITZ A. und MAASS H. : Über enzymatische Klärung von Fruchtsäften und Süssmosten. Der Einfluss von Gerbstoff (auf die Pektolasewirkung von Filtrationsenzymen - Biochm. Z, 276, 86 - 90 - 1935 -

123 - LIBMAN : Thin Layer Chromatography T. 1 - 1963 - Academy Press - NEW YORK - P. 216 - 219 -

.../...

124 - PESEZ M. et POIRIER P. : Méthode et réaction de l'analyse organique - Tome II - 1952 - Edit. MASSON et Cie - PARIS - P. 195 - 197 -

125 - DENTI E. : J. of Gas Chromatography, 18 Mai 1965 - 325 - 330 -

126 - LIBMAN : Thin Layer Chromatography T. 1 - 1962 - Academy Press NEW YORK -

127 - DAL NOGAR S., RICHARD, JUVET : Gas Liquid Chromatography - Interscience - Publishers NEW YORK, 319 - 343 - 1962 -

128 - LEADER : Chromatographie en Chimie Organique et Biologique - Edit. MASSON - 1961 - T. 2 - Page 214 - 218 -

129 - ANON : Qualitas Plantasion et Materiae Vegetaliles - 25 - 1 x - 1958 - Volume II et IV -

130 - CONWAY : Microdiffusion - Acad. Press NEW YORK - 152 - 154 - 1961 -

131 - CONWAY : Microdiffusion - Acad. Press NEW YORK - 137 - 139 - 1961 -

ANNEXE - VARIETES DE POMMES A JUS

T A B L E

1 - REINETTE D'ANJOU

2 - PETIT LOCARD

3 - FIL JAUNE

4 - BASSARD

5 - ORGE PEPIN

6 - NEZ PLAT

7 - REINETTE D'ARMORIQUE

8 - CAREL

9 - PIED COURT

10 - TESNIERES

11 - COCO GRAS

12 - LOCARD VERT

13 - BLANCHET

14 - AVROLLES

15 - ROUGE DE TREVES

16 - ARMAGNAC

17 - SEBIN GROS

18 - JAUNE DE VITRÉ

19 - GUILLEVIC

20 - CAZO JAUNE

- A N N E X E -

LES VARIETES DE POMMES A JUS

La liste des variétés à jus, retenue par le Comité des Fruits à Cidre et recommandée par arrêté ministériel, ne comporte que des variétés bien éprouvées, ces variétés étant anciennes et bien connues. Ne figurent dans cette liste, ni les pommes de table dont le parfum se détériore au cours de la fabrication, ni les pommes à cidre, pour différentes raisons (amertume, manque d'acidité, etc...), ni les pommes dites à deux fins qui ne satisfont ni l'une ni l'autre fin. De nouvelles variétés sont à l'étude et promettent sans doute de meilleurs résultats. Comment est-on arrivé à cette sélection ? - Industriels, producteurs spécialisés, techniciens, ont été consultés en vue d'établir cette liste, les principales qualités des pommes étant d'ordre :

1°) Technologique :

a) Acidité suffisamment développée - les fruits les plus acides permettent de corriger les jus provenant de pommes douces ;

b) Parfum agréable et stable au cours de la fabrication ;

c) Absence d'âpreté ou d'amertume ;

d) Epiderme assez clair ne colorant pas les jus ;

e) Une chair ferme, donnant un rendement suffisant.

2°) Cultural :

a) Vigueur : la mâturité doit être obtenue rapidement ;

b) Productivité précoce et régulière ;

c) Grosseur des pommes suffisante pour le ramassage à la main (les procédés mécaniques ne permettant pas une bonne conservation) ;

d) Résistance aux gelées de printemps, aux maladies, aux insectes ;

Les variétés étudiées tendent à réunir toutes ses propriétés.

.../...

1 - REINETTE D'ANJOU ou BARRÉ " D'ANJOU "

Origine : Cultivée dans le département de Seine et Marne.

Fruit : Moyen, aussi large que haut, irrégulier en son pourtour tronconique.

Epiderme : Jaune paille strié de rose à l'insolation, plaqué de fauve autour du pédicelle.

Oeil : Mi-clos, inséré dans une cavité peu large et peu profonde.

Pédicelle : Très court, implanté dans une cavité étroite, très évasée et peu profonde.

Chair : Assez fine, juteuse, sucrée, peu parfumée, souvent attaquée par le Bitterpitt ou bouchon.

Qualité : Passable.

Mâturité : Fin de l'automne.

Culture : Cette variété est uniquement cultivée sur haute tige en verger.

Floraison : Moyenne époque.

Rendement	70
Dégustation	Acidulée parfumée
D 15	1056,2
Degrés réfract.	13,5
Extr. sec total	14,2
Sucres totaux	12,1
Sucres réducteurs	2,2
pH	3,10
Acidité	5,43
Sucre/acidité	22,2
Tanin	1,2
Matières azotées	55,3

.../...

2 - PETIT LOCARD

Origine : Cultivée dans le département de l'Yonne.

Fruit : Petit ou à peine moyen, plus large que haut, régulier en son pourtour.

Epiderme : Jaune paille lavé de rose à l'insolation.

Oeil : Fermé, assez grand, inséré dans une cavité large, évasée et peu profonde.

Pédicelle : Gros, court, implanté dans une cavité peu large et peu profonde.

Chair : d'un blanc verdâtre, tendre, un peu sucrée et parfumée.

Qualité : Passable.

Mâturité : Hiver et printemps.

Culture : Cette variété est uniquement destinée au verger sur haute tige.

Floraison : Précoce ou moyenne.

Rendement	70,5
Dégustation	Acidulée
D 15	1043,2
D. r. 20	10,4
Extr. sec	108,4
Sucres réducteurs	77,75
Sucres totaux	86,5
Lévulose	55,75
Glucose	22
Saccharose	8
Lévulose/sucres totaux	0,09
Glucose/lévulose	0,39
Extr. sec réduit	22,9
pH	3,50
Acidité	4,26
Tanin	1,28
Matières minérales	3,45
Matières azotées :	
- après défécation	141,4
- avant défécation	145,6

.../...

3 - FIL JAUNE

Origine : Cultivée dans le département du Morbihan.

Fruit : Moyen, un peu aplati, assez régulier en son pourtour, légèrement mamelonné et irrégulièrement vers le pédicelle un peu rétréci au sommet.

Epiderme : Jaune paille, piqueté finement de fauve clair, plaqué de fauve autour du pédicelle, rosé à l'insolation.

Oeil : Moyen, fermé ou mi-clos, inséré dans une cavité large, évasée, à mamelons peu accentués.

Pédicelle : Moyen ou large, implanté dans une cavité peu large, évasée, peu profonde.

Chair : Blanc jaunâtre, tendre, sucrée, parfumée.

Qualité : Assez bonne ou bonne.

Maturité : Hiver.

Culture : Cette variété est uniquement destinée à la culture sur haute tige en plein vent, l'arbre est à port érigé.

Floraison ; Moyenne.

Rendement	65
Dégustation	Acidulée
D 15	1063,8
D. réfract.	15,4
Extr. sec total	160,3
Sucres totaux	141
Sucres réducteurs	99,2
Lévulose	81,7
Glucose	17,5
Saccharose	39
Lévulose/sucres totaux	0,57
Glucose/sucres totaux	0,21
Saccharose/sucres totaux	0,27
Extr. sec réduit	20,3
pH	3,5
Acidité	3,38
Tanin	1
Matières minérales	2,85
Matières azotées mg/lit.	7,7

.../...

4 - BASSARD

Fruit : Gros ou très gros, aussi large que haut, plateaux de base et du sommet égaux, assez régulier en son pourtour.

Epiderme : Jaune paille, lavé de rose à l'insolation, piqueté de jaune sur le fond, rose plaqué de fauve dans la cavité pédicellaire.

Oeil : Mi-clos ou fermé, petit, inséré dans une cavité large, évasée et très régulière.

Pédicelle : Gros, court, implanté dans une cavité peu large, régulière et peu profonde.

Chair : Tendre, blanche, juteuse, assez sucrée, assez parfumée.

Qualité : Assez bonne.

Mâturité : Hiver et printemps.

Culture : Sa culture sur haute tige en plein vent est, seule, à conseiller, très résistante à la tavelure, elle se trouve surtout dans le Gâtinais.

Floraison : Très tardive.

Rendement	72,2
Dégustation	Acidulée
D 15	1051,2
D. réfract.	12,1
Extr. sec total	130,55
Sucres réducteurs	98,5
Sucres totaux	113,4
Lévulose	63,8
Glucose	30,2
Saccharose	19
Lévulose/sucres totaux	0,56
Saccharose/sucres totaux	0,16
Glucose/lévulose	0,47
Extr. sec réduit	18,15
pH	3,10
Acidité	5,48
Tanin	1,44
Matières azotées mg/lit.	13,17
Matières minérales	2,17

.../...

5 - ORGE PEPIN

Origine : Cultivée en Ille et Vilaine.

Fruit : Moyen ou petit, de forme tronconique à sommet rétréci, légèrement irrégulier en son pourtour.

Epiderme : Jaune paille, lavé de rose, strié de rouge plus foncé à l'insolation.

Oeil : Fermé, inséré dans une cavité presque nulle à bords irréguliers.

Chair : Blanc, jaunâtre, fine, assez juteuse, un peu sucrée, un peu acidulée.

Pédicelle : Moyen ou mince, implanté dans une cavité peu profonde et irrégulière.

Qualité : Passable.

Mâturité : Automne et commencement hiver.

Culture : L'arbre est surtout destiné à la culture de plein vent sur haute tige.

Floraison : Précoce.

Rendement	64,8
Dégustation	Douce, acidulée
Densité 15°	1041,6
D. réfract.	10
Extr. sec total	102,32
Sucres réducteurs	76,6
Lévulose	62,5
Saccharose	13,7
Glucose	14,1
Lévulose/sucres totaux	0,69
Saccharose/sucres totaux	0,15
Glucose/sucres totaux	0,22
Extr. sec réduit	13,8
pH 18°C	3,56
Acidité	3,38
Tanin g/lit.	1,36
Matières minérales	2,45
Matières azotées mg/lit.	51,8
Matières azotées/sucres totaux	0,57
Matières azotées après défec.	32,2
Matières azotées avant défec.	19,6

.../...

6 - DU VIGNE (NEZ PLAT)

Origine : Cultivée dans les départements des Vosges, dans l'Aube et surtout dans l'Yonne où on l'a confondue avec " NEZ PLAT " qui diffère par une floraison plus précoce et un port différent.

Fruit : Moyen, irrégulier en son pourtour, aussi large que haut, mamelonné irrégulièrement au sommet et à la base.

Epiderme : Jaune paille, lavé de rouge et strié de rouge plus foncé à l'insolation, piquetûres jaunes sur fond rouge, plaqué de fauve vers le pédicelle.

Oeil : Grand ouvert ou mi-clos, inséré dans une cavité étroite, irrégulière et peu profonde, tapissée de fauve.

Pédicelle : Très court, inséré dans une cavité très large, évasée et irrégulière.

Chair : Blanc verdâtre, tendre, juteuse, sucrée, parfumée, acidulée.

Qualité : Assez bonne ou bonne.

Mâturité : Fin hiver jusqu'en Avril.

Culture : Cette variété est cultivée uniquement sur tige à plein vent où elle donne des fruits recherchés par les restaurateurs, et au besoin, fait un excellent cidre.

Floraison : Tardive.

Rendement	65,5
Dégustation	Acidulée
Densité	1054,2
D. réfract.	12,8
Extr. sec total	137,2
Sucres g/lit. :	
Réduits	91,7
Totaux	117,5
Lévulose	71,4
Glucose	20,3
Saccharose	25,6
Lévulose/sucres totaux	0,6
Saccharose/sucres totaux	0,22
Glucose/lévulose	0,28
Extr. sec réduit	20,7
pH	3,4
Acidité	4,25
Tanin	0,72
Matières minérales	2,62
Matières azotées mg/lit.	77,7
Matières azotées après défec.	60,2
Matières azotées avant défec.	77,7

.../...

7 - REINETTE D'ARMORIQUE

(DE GENET
(HAILBERT

Origine : Inconnue par le Professeur HAILBERT, ne connaissait pas son nom véritable. DE GENET avait proposé à divers comités pomologiques d'appeler cette variété " REINETTE D'ARMORIQUE ", ce qui fut accepté.

Le nom véritable connu, pas très brillant, ne fut pas conservé et il passe au rang de synonyme.

Fruit : Moyen ou assez gros, un peu déprimé, régulier en son pourtour, parfois anguleux.

Epiderme : Vert clair passant au jaune d'or, recouvert presque toujours totalement de grisailles, teinté de rouge sombre à l'insolation, un peu rude au toucher.

Oeil : Mi-clos, inséré dans une cavité large, évasée, peu profonde.

Chair : Jaunâtre, ferme, croquante, juteuse, sucrée et parfumée, saveur de Reinette du Canada, bien élevée et légèrement acidulée.

Qualité : Bonne ou très bonne.

Mâturité : Hiver et printemps.

Culture : L'arbre est vigoureux et fertile, à port retombant. Sa place est au verger de plein vent, ses fruits sont recherchés pour l'exploitation ; il y aurait lieu d'organiser des cultures aux formes naines de plein vent, gobelets et buissons, pour obtenir des fruits plus volumineux.

Floraison : Tardive.

Rendement	70,9
Dégustation du fruit	Acidulée, parfumée
Dégustation du jus	Agréable, parfumée
D. 15	1060,5
D. réfract.	14,6
Extr. sec total	150,12
Sucres totaux	136,50
Extr. sec réduit	14,62
pH	3,5
Acidité $SO^4 H^2$ g/lit.	3,75
Sucre/acidité	36,4
Tanin g/lit.	1,28
Matières azotées mg/lit.	78,4

.../...

8 - CAREL (REINETTE DE SAINT-ARMEL)

Origine : Cultivée dans le département d'Ille et Vilaine.

Fruit : Moyen ou assez gros, plus large que haut, un peu déprimé, irrégulier en son pourtour, mamelonné à la base et au sommet.

Epiderme : Jaune verdâtre, lavé de rouge pâle, strié de rouge à l'insolation, lignes fauves autour du pédicelle.

Oeil : Moyen, mi-clos, inséré dans une cavité large et évasée, légèrement mamelonnée.

Pédicelle : Moyen ou assez gros, implanté dans une cavité large, évasée, et assez profonde.

Chair : Blanche, un peu grenue, assez juteuse, assez sucrée et parfumée.

Qualité : Assez bonne.

Maturité : Novembre-Décembre.

Culture : Cette variété est surtout destinée à la culture sur haute tige en plein vent.

Floraison : Tardive.

Rendement	66,8
Dégustation du jus	Acidulée, un peu farineuse
Dégustation du fruit	Acidulée, parfumée
Densité	1046
D. réfract.	11,4
Extr. sec total	116,85
Sucres g/lit.	100,5
Extr. sec réduit	17,35
pH	3,20
Acidité $SO^4 H^2$ g/lit.	3,96
Sucre/acidité	25,3
Tanin g/lit.	2,16
Matières azotées mg/lit.	35
Azote/sucre	0,34

.../...

9 - PIED COURT

Origine : Cultivée dans le département d'Ille et Vilaine.

Fruit : Petit ou moyen, plus large que haut, mamelonné au sommet.

Epiderme : Jaune paille, lavé de rose et rayé de rouge foncé à l'insolation, plaqué de fauve autour du pédicelle.

Oeil : Petit, fermé, inséré dans une cavité large, évasée, assez profonde et plissée.

Pédicelle : Très court, gros, implanté dans une cavité large, évasée, peu profonde.

Chair : Blanc jaunâtre, ferme, croquante, un peu sèche, sucrée, parfumée, relevée.

Qualité : Assez bonne.

Mâturité : Hiver.

Culture : Haute tige de plein vent.

Floraison : Moyenne à mi-tardive.

Rendement	70,6
Dégustation du fruit	Agréable, un peu parfumée
Dégustation du jus	Acidulée, agréable, un peu parfumée
Densité	1050,2
D. réfract. 20°	12,5
Extr. sec total	124,81
Sucres totaux	110
Extr. sec réduit	15,81
pH 18°	3,3
Acidité $SO^4 H^2$ g/lit.	3,38
Sucre/acidité	32,5
Tanin g/lit.	1,6
Matières azotées mg/lit.	126
Azoté/sucre	1,14

.../...

10 - TESNIERES

Principales zones de production :

Ille et Vilaine - 20.000 t. par an.

Qualités technologiques du fruit :

Dégustation du fruit : légèrement acidulée, très sucrée
Dégustation du jus : très sucrée, acidulée
Rendement en jus : 66,5 %
Densité du jus : 1061,5
Acidité de titration en g. $SO^4 H^2$ par l. : 4,06
Azote/sucres totaux : 0,44
Tanin (g/l.) : 1,52
Couleur du jus : jaune doré
Parfum : Assez prononcé
pH : 3,3
Sucres totaux : 155,25
Extr. sec total : 172,05
Sucres réducteurs : 106,5
D. réfractométr. : 16,26
Matières azotées : 65,1 mg/lit.

Qualités culturales de l'arbre :

Vigueur : Moyenne
Résistance aux maladies : Rustique
Productivité : Très bonne
Saison de floraison : 2° et 3°
Saison de mâturité : 2°
Conservation : Bonne
Grosseur du fruit : Au-dessus de la moyenne

C'est une variété à épiderme rouge, acidulée mais non acide, de culture aisée.

.../...

11 - COCO GRAS

Principales zones de production :

Loire-Atlantique - 4.000 t. par an.

Qualités technologiques du fruit :

Dégustation du fruit : bien acidulée
Dégustation du jus : bien acidulée, légère âpreté
Rendement en jus : 60,6
Densité du jus : 1056,6
Acidité de titration en g. $SO^4 H^2$ par l. : 4,90
Azote/sucres totaux : 0,23
Tanin (g/l.) : 2,56
Couleur du jus : jaune marqué
pH : 3,33
Matières azotées : 40,6 mg.
Extr. sec total : 144,5
Sucres totaux : 121
Sucres réducteurs : 103,7
D. réfractomét. : 13,8

Qualités culturales de l'arbre :

Vigueur : Grande
Port : Erigé et buissonnant
Résistance aux maladies : Rustique - quelquefois tavelure
Productivité : Très grande, alternance faiblement marquée
Saison de floraison : 3°
Saison de mâturité : 2° et 3°
Conservation et transport des fruits : Très bons
Grosseur : Variable.

Variété très productive - Doit être élaguée tous les 5 ans - Bonne fumure pour obtenir des fruits plus gros.

.../...

12 - LOCARD VERT

Principales zones de production :

Sarthe	Ille et Vilaine	Loire-Atlantique
1.000 t.	17.000 t.	7.500 t.

Qualités technologiques du fruit :

Dégustation du fruit : Bien acidulée
Dégustation du jus : acidulée, agréable
Rendement en jus : 76,0 %
Densité du jus : 1056,3
Acidité de titration en g. $SO^4 H^2$ par l. : 4,70
Azote/sucres totaux : 0,85
Tanin (g/l.) : 2,24
Couleur : ambre
Parfum : léger
pH : 33
D. réfractométr. : 15,4
Extr. sec total : 162,75
Extr. sec réducteurs : 20,17
Sucres totaux : 143
Matières azotées : 105

Qualités culturales :

Vigueur : Très grande
Port : En dôme - semi-érigé
Résistance aux maladies : Tavelure des feuilles et quelquefois des fruits
Production : Bonne à très bonne, mais alternante
Saison de floraison : 2° et 3°
Saison de mâturité : 2° et 3°
Conservation et transport des fruits : Bons
Grosseur : Moyen et gros.

13 - BLANCHET

Principales zones de production :

Mayenne - 3.000 t.

Qualités technologiques du fruit :

Dégustation du fruit : Très acidulée, peu agréable
Dégustation du jus : acidulée, peu âpre
Rendement en jus : 67,1 %
Densité du jus : 1044,7
Acidité de titration en g. $SO^4 H^2$ par l. : 3,03
Azote/sucres totaux : 0,71
Tanin (g/l.) : 1,36
Couleur du jus : jaune
Parfum : très faible
pH : 3,5
Sucres réducteurs : 86,28 par l.
Sucres totaux : 95,2
Lévulose : 60,8
Glucose : 28,4
Saccharose : 9,3
Extr. sec total : 116,49 par l.

Qualités culturales :

Vigueur : Moyenne
Port : Semi-érigé
Résistance aux maladies : Sensible à la tavelure sur feuilles, aux chenilles, aux pucerons
Productivité : Bonne avec alternance
Saison de floraison : 2° et 3°
Saison de mâturité : 2° et 3°
Conservation et transport : Assez délicats

Sensible à l'oïdium sur Boucin et Malling Merton.

.../...

14 - AVROLLES

Principales zones de production :

Yonne } 500 t.
Loiret }

Qualités technologiques du fruit :

Dégustation du fruit : très acide
Rendement en jus : 71,8 %
Densité du jus : 1048,8
Acidité de titration en g. $SO^4 H^2$ par l. : 8,03
Azote/sucres totaux : 0,69
Tanin : 0,64 g/lit.
Parfum : faible
pH : 3
Extr. sec total : 121
Extr. sec réduit : 25,1
Sucres réducteurs : 76,2
Sucres totaux : 96
Matières azotées : 66,5 mg.
D. réfract. : 10,9
Matières minérales : 2,55

Qualités culturales de l'arbre :

Vigueur : Faible
Port : Equilibré
Résistance aux maladies : Rustique
Saison de floraison : 3°
Saison de mâturité : 2° et 3°
Conservation et transport des fruits : Très bons
Grosseur : Petit.

Variété très acide à employer en coupage pour valoriser des pommes douces et parfumées.

.../...

15 - ROUGE DE TREVES

Principales zones de production :

Ille et Vilaine - Garonne - Maine & Loire - Ardennes

Qualités technologiques du fruit :

Dégustation du fruit : juteuse, bien acidulée
Dégustation du jus : trop aigre, manque de sucre
Rendement en jus : 69,1
Densité du jus : 1043,5
Acidité de titration en g. $SO^4 H^2$ par l. : 5,64
Acide/sucres totaux : 0,31
Tanin (g/l.) : 1,16
Parfum : Assez prononcé
pH : 3,2
Extr. sec total : 137,5
Sucres totaux : 114,75
Extr. sec réduit : 23,75
Matières azotées : 140 mg/lit.

Qualités culturales de l'arbre :

Vigueur : Assez bonne
Port : Erigé, bois cassant
Résistance aux maladies : Très sensible à la tavelure sur feuilles, rameaux et fruits, à l'oïdium sur rameaux
Productivité : Moyenne et alternante
Saison de floraison : 2°
Saison de mâturité : 2° et 3°
Conservation et transport des fruits : Bons
Grosseur : Moyen et au-dessous de la moyenne.

Variété souvent plantée le long des routes dans l'Est - Excellente pour les jus, les compotes, les confitures - Très disséminée, serait à traiter comme une pomme à couteau.

.../...

16 - ARMAGNAC

Principales zones de production :

Aisne - Seine-Maritime

Qualités technologiques du fruit :

Dégustation du jus	: acide
Rendement en jus	: 56,7
Densité du jus	: 1065,5
Acidité de titration en g. $SO^4 H^2$ par l.	: 5,74
Azote/sucres totaux	: 0,33
Tanin (g/l.)	: 1,68
Parfum	: très prononcé
pH	: 3,7
Extr. sec total	: 166,15
Sucres réducteurs	: 118,25
Sucres totaux	: 138,25
Matières azotées	: 46,2 mg.
D. réfractométr.	:

Qualités culturales de l'arbre :

Vigueur : Assez bonne

Port : Erigé

Résistance aux maladies : Rustique - Craint les pucerons

Productivité : Bonne mais mise à fruits tardive et alternante

Saison de floraison : 1° et 2°

Saison de maturité : 2° et 3°

Conservation et transport des fruits : Très bons

Grosseur : Petit.

Variété bonne pour l'industrie : jus de haute densité et grande qualité - Moins bonne pour la culture.

.../...

17 - SEBIN GROS

Principales zones de production :

Yonne
Loiret } 2.000 t.

Qualités technologiques du fruit :

Dégustation du jus : acide
Rendement en jus : 60,8
Densité du jus : 1070
Acidité de titration en g. $SO^4 H^2$ par l. : 7,15
Azote/sucres totaux : 0,60
Tanin (g/l.) : 0,56
Parfum : peu prononcé avant mâturité
pH : 3,3
Extr. sec total : 178,32
D. réfractométr. : 16,7
Extr. sec réducteurs: 26,82
Matières minérales : 4,32
Matières azotées :
Sucres totaux : 152,5
Sucres réduits : 116,1

Qualités culturales de l'arbre :

Vigueur : Assez grande
Port : Assez érigé
Résistance aux maladies : Rustique
Productivité : Grande - Alternance moyenne, mais mise à fruits tardive
Saison de floraison : 3°
Saison de mâturité : 2° et 3°
Conservation et transport des fruits : Excellents
Grosseur : Moyen.

Il existe des types voisins difficiles à différencier : SEBIN ROUGE, VERT.

.../...

18 - JAUNE DE VITRÉ

Principales zones de production :

Ille et Vilaine - 500 t.

Qualités technologiques du fruit :

Dégustation du fruit : acidulée
Dégustation du jus : acidulée
Rendement en jus : 51,5
Densité du jus : 1069,8
Acidité de titration en g. $SO^4 H^2$ par l. : 5,28
Azote/sucres totaux : 0,52
pH : 3,25
Extr. sec total : 178,55
D. réfractométr. : 1069,8
Sucres totaux : 147,25
Sucres réducteurs : 102
Matières azotées : 67,7
Tanin (g/l.) : 1,80
Couleur du jus : pâle, peu colorée
Parfum : bon

Qualités culturales de l'arbre :

Vigueur : Moyenne
Port : Semi-érigé
Résistance aux maladies : Sensible à l'oïdium et à la tavelure
Productivité : Assez bonne, mais alternante
Saison de floraison : 3° et 4°
Saison de mâturité : 2° et 3°
Conservation et transport des fruits : Bons
Grosseur : Moyen.

Excellente variété pour les jus, cidre, gelée ..... mais faible en culture.

.../...

19 - GUILLEVIC

Principales zones de production :

Morbihan - 700 t.

Qualités technologiques du fruit :

Dégustation du fruit : acidulée
Dégustation du jus : acidulée
Rendement en jus : 61,0
Densité du jus : 1060,0
Acidité de titration en g. $SO^4 H^2$ par l. : 3,43
Azote/sucres totaux : 0,46
Tanin (g/l.) : 0,60
Parfum : prononcé
pH : 3,47
Extr. sec total : 151,4
D. réfractométr. : 14,4
Sucres réducteurs : 89
Sucres totaux : 131,7

Qualités culturales de l'arbre :

Vigueur : Moyenne
Port : Etalé
Résistance aux maladies : Rustique
Productivité : Bonne mais alternante
Saison de floraison : 2° et 3°
Saison de mâturité : 2° et 3°
Conservation et transport des fruits : Mauvais
Grosseur : Petit à moyen.

.../...

20 - CAZO JAUNE

Principales zones de production :

Côtes du Nord
Morbihan } 1.000 t.

Qualités technologiques du fruit :

Dégustation du fruit : acide-amère
Dégustation du jus : acide-amère
Rendement en jus : 63,3
Densité du jus : 1055,0
Acidité de titration en g. $SO^4 H^2$ par l. : 8,47
Azote/sucres totaux : 0,38
Tanin (g/l.) : 3,40
Couleur du jus : jaune paille
pH : 2,95
Extr. sec total : 138
Sucres totaux : 111,7
Sucres réducteurs : 90,5
D. réfractométr. : 13
Matières azotées : 42,7 mg.

Qualités culturales de l'arbre :

Vigueur : Moyenne
Port : Assez érigé
Résistance aux maladies : Bonne
Productivité : Bonne
Saison de floraison : 3° et 4°
Saison de mâturité : 2°
Conservation et transport des fruits : Assez bons
Grosseur : Moyen et assez gros sauf pour les variétés virosées.

Très intéressante pour son acidité et ses qualités culturales, mais critiquée pour son amertume.

.../...